

Filière Systèmes industriels

Orientation Design & Materials

Diplôme 2011

Samuel Borgeaud

*Analyse de
nanoparticules métalliques
par électroérosion*

Professeur

Amédée Zryd

Expert

Christoph Hollenstein

SI	TV
X	X

<input checked="" type="checkbox"/> FSI <input type="checkbox"/> FTV	Année académique / Studienjahr 2010/2011	No TD / Nr. DA dm/2011/39
Mandant / Auftraggeber <input checked="" type="checkbox"/> HES—SO Valais <input type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> Etablissement partenaire <i>Partnerinstitution</i>	Etudiant / Student Samuel Borgeaud <hr/> Professeur / Dozent Amédée Zryd	Lieu d'exécution / Ausführungsort <input checked="" type="checkbox"/> HES—SO Valais <input type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> Etablissement partenaire <i>Partnerinstitution</i>
Travail confidentiel / vertrauliche Arbeit <input type="checkbox"/> oui / ja ¹ <input checked="" type="checkbox"/> non / nein		
Expert / Experte (données complètes) Dr Roberto Perez GF Agie Charmilles, Rue du Pré-de-la-Fontaine, 1217 Meyrin		

Titre / Titel

Analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

Description et Objectifs / Beschreibung und Ziele

Le domaine des nanoparticules – de la production aux applications – est un domaine en plein développement. Aujourd'hui, des centaines de compagnies produisent des nanoparticules et des nanotubes, mais le marché est loin d'avoir atteint la maturité. L'usinage par Electroérosion (EDM) produit comme débris des petites particules sphériques. Depuis 1987, il est connu que l'EDM pourrait être un procédé de production de particules rapidement solidifiées, de taille entre 5 nm et 100 microns. Une étude récente a par exemple confirmé la fabrication de nanoparticules de carbures de Fe avec une taille de cristallite d'environ 6 nm et une taille moyenne de particules de 37 nm avec une machine commerciale.

A la suite des essais préliminaires qui ont eu lieu et en utilisant la méthode développée au cours du travail de semestre (usinage dans l'eau, récolte des particules par centrifugation), ce travail de diplôme visera à étudier les particules produites en des principaux paramètres d'usinage (taille, composition, taux de production), pour un couple de matière conventionnel (électrode cuivre, pièce acier). En parallèle, un dispositif de récolte des particules sera conçu, dans le but d'être utilisé pour un futur projet.

Les objectifs à atteindre sont :

- Idéalement à l'aide d'un plan d'expérience, déterminer l'influence des paramètres d'usinage sur les particules produites dans un diélectrique eau (taille distribution, composition, production)
- Concevoir un dispositif de récupération des particules intégré au bac d'usinage
- Dans la mesure du temps disponible, réaliser des essais dans un diélectrique alternatif tel que l'azote liquide.

Délais / Termine

 Attribution du thème / Ausgabe des Auftrags:
16.05.2011

 Exposition publique / Ausstellung Diplomarbeiten:
02.09.2011

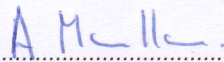
 Remise du rapport / Abgabe des Schlussberichts:
11.07.2011 | 12h00

 Défense orale / Mündliche Verteidigung:
dès la semaine 36 / ab Woche 36

Signature ou visa / Unterschrift oder Visum

Responsable de l'orientation

Leiter der Vertiefungsrichtung:

¹ Etudiant/Student:

¹ Par sa signature, l'étudiant-e s'engage à respecter strictement la directive et le caractère confidentiel du travail de diplôme qui lui est confié et des informations mises à sa disposition.

Durch seine Unterschrift verpflichtet sich der Student, die Richtlinie einzuhalten sowie die Vertraulichkeit der Diplomarbeit und der dafür zur Verfügung gestellten Informationen zu wahren.

Analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

Diplômant/e Samuel Borgeaud

Objectif du projet

A l'aide d'un plan d'expérience, déterminer l'influence des paramètres d'usinage sur les particules produites dans un diélectrique eau et azote liquide. Imaginer un dispositif de récupération des particules intégré au bac d'usinage.

Méthodes | Expériences | Résultats

Les usinages par électroérosion s'effectuent sans arrosage, dans un bac en acier inoxydable de 1 dm³ contenant le diélectrique (eau dé-ionisée 0.065µs/cm ou azote liquide) avec une électrode en Cu et une pièce en CK45. Les paramètres du plan d'expériences sont l'ampérage, la durée de l'étincelle, la tension de claquage et la polarité.

Les particules récupérées (par centrifugation de l'eau ou après évaporation de l'azote et mise en solution dans l'éthanol) sont observées au MEB. Des analyses par EDX et diffraction x ont été ponctuellement effectuées dans le but de déterminer la composition des poudres.

Le rendement le plus élevé est de 16 g/h dans l'eau. Il est beaucoup plus élevé que dans l'azote (77.5 mg/h). L'ampérage joue le rôle majeur sur le rendement.

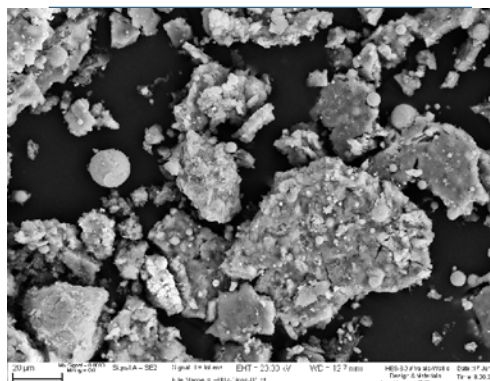
Dans le cas de l'eau, la morphologie de la poudre n'a pas permis de déterminer une taille moyenne. On observe toutefois des particules de diamètre 200 nm à 20 µm. Pour l'azote, des particules sphériques bien individualisées sont obtenues. Leur distribution est évaluée par comptage : 70 à 90 % des particules sont inférieures à 5 µm. Seule la tension ne semble pas avoir d'influence sur cette distribution. Les trois autres paramètres sont importants.

Travail de diplôme
| édition 2011 |

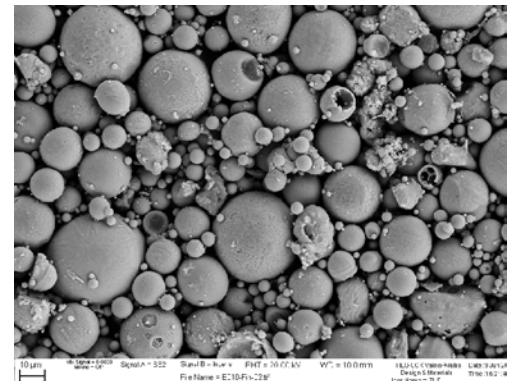
Filière
Systèmes industriels

Domaine d'application
Design and Materials

Professeur responsable
Dr Amédée Zryd
Amedee.Zryd@hevs.ch



Poudre typique obtenue après électroérosion dans l'eau dé-ionisée. On observe des agglomérats de tailles variables et quelques particules individuelles.



Poudre obtenue après électroérosion dans de l'azote liquide. Les particules sphériques sont visibles (certaines creuses).

Table des matières

1. Introduction	2
2. Bases générales	2
2.1 Electroérosion	2
2.2 Plan d'expériences	9
2.3 Procédés de fabrication des poudres.....	12
3. Méthode expérimentale	15
3.1 Paramètres d'usinage	15
3.2 Récupération des particules	16
3.3 Rendement	18
3.4 Observations au MEB, comptage et classification	18
3.5 Analyses complémentaires	19
4. Résultats expérimentaux et discussion.....	19
4.1 Eau dé-ionisée	19
4.2 Azote liquide	29
5. Conclusion	40

1. Introduction

Le domaine de production et d'applications des nanoparticules telle que la fabrication de microcomposants par injection, est d'intérêt croissant. Aujourd'hui, des centaines de sociétés à travers le monde sont des producteurs de nanoparticules ou de nanotubes, mais le marché est loin d'être mature et des recherches approfondies pour leur production sont toujours en cours. Le moulage par injection de micro-poudre est une technique très prometteuse pour la fabrication de microcomposants métalliques ou céramiques. Outre le design et les aspects du moule, la matière première utilisée comme matériau de base pour l'injection est la clé pour obtenir des composants de dimensions précises, de bonnes propriétés mécaniques et des états de surface adéquats [1].

Le marché mondial des nano-poudres est évalué à 900 MUSD en 2005 avec un taux de croissance d'environ 20% par an. Une simple enquête sur internet donne au moins 500 producteurs dans le monde entier essentiellement concentrés aux Etats-Unis, en Europe et en Asie. La fabrication de particules par électroérosion pourrait fournir un avantage concurrentiel significatif en termes de coûts de production à l'égard des méthodes mécanique ou chimique [1].

Il a été démontré que l'électroérosion dans un diélectrique eau produit des particules sphériques variant de 100 nm à 3 μm , pouvant même atteindre quelques dizaines de nanomètres avec une distribution de taille bimodale ou multimodale. Les paramètres du générateur d'étincelles d'une machine d'électroérosion jouent un rôle important sur les particules produites lors de l'usinage. Une relation entre les paramètres du générateur et la taille des particules, la distribution et le rendement pourrait être établie [2].

Les objectifs de ce travail de diplôme ont été définis grâce aux tests préliminaires effectués durant un projet de semestre [2] :

- Idéalement à l'aide d'un plan d'expérience, déterminer l'influence des paramètres d'usinage sur les particules produites dans un diélectrique eau,
- Concevoir un dispositif de récupération des particules intégré au bac d'usinage,
- Dans la mesure du possible, réaliser des essais dans un diélectrique alternatif tel que l'azote liquide.

Vu les résultats prometteurs obtenus dans l'azote liquide, il a été décidé de se focaliser sur cet aspect plutôt que sur la conception du dispositif de récupération.

2. Bases générales

2.1 Electroérosion

Le principe :

L'électroérosion est un procédé d'usinage qui consiste à enlever de la matière dans une pièce en utilisant des décharges électriques comme moyen d'usinage. L'électroérosion permet l'usinage de tous les matériaux conducteurs d'électricité (métaux, alliages, céramiques dopées, WC-Co et graphites) et quelle que soit leur dureté. Quatre éléments sont nécessaires pour effectuer un usinage par électroérosion: une électrode, une pièce, un diélectrique et de l'électricité. (Fig.1).

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

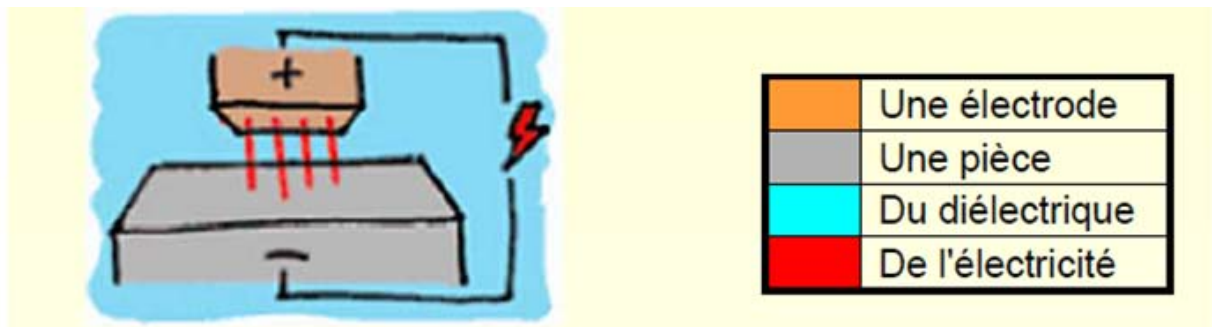


Fig.1 : Schéma de base de l'électroérosion, une pièce et une électrode contenues dans un diélectrique (d'après [3]).

Le but du diélectrique est de réduire la température dans la zone d'usinage, d'enlever les particules métalliques résiduelles et de permettre la création des étincelles. Le diélectrique peut être de l'eau ou une huile minérale.

Le processus d'étincelage comprend 6 phases (Fig.2):

1. Les deux éléments sont sous tension et l'électrode s'approche de la pièce.
2. Le champ électrique se concentre vers le point où la distance entre l'électrode et la pièce est la plus petite.
3. Un canal ionisé se crée entre les deux éléments.
4. Un claquage de l'étincelle se crée et cela produit une fusion locale de la matière de la pièce.
5. Le courant est coupé et il y a implosion de l'étincelle.
6. Des particules sont créées et elles sont évacuées à l'aide d'un arrosage de diélectrique.

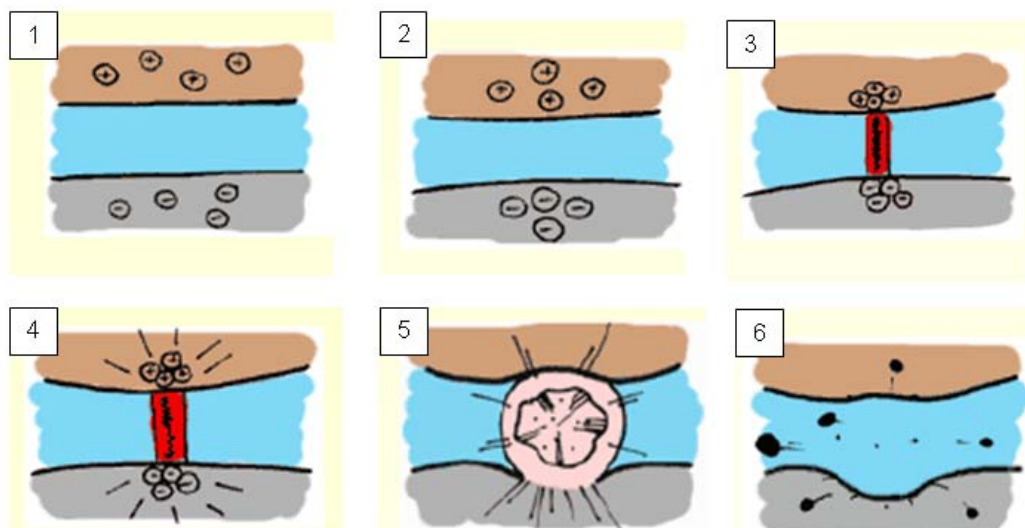


Fig. 2 : Les 6 phases du processus d'étincelles entre la pièce et l'électrode (d'après [3]).

Les étincelles sont produites par un générateur et à intervalle régulier elles vont produire des cratères dans la pièce. Chaque étincelle dégage une température comprise entre 8000 et 12000 °C. Le générateur règle l'énergie fournie aux étincelles, ce qui va permettre de réguler la grosseur du cratère. La portée de l'étincelle varie entre quelques microns et 1 mm [3].

Types d'électroérosion :

L'électroérosion par enfonçage reproduit dans une pièce la forme de l'électrode. Ce type d'électroérosion est utilisé surtout pour la fabrication de moules d'injection. Dans la zone d'usinage, chaque décharge crée un cratère dans la pièce ce qui va produire un enlèvement de matière. Les décharges vont également produire un impact sur l'électrode qui va s'user. Le plus souvent, les électrodes sont en cuivre ou en graphite. Il n'y a jamais de contact mécanique entre l'électrode et la pièce.

La découpe au fil est un second type d'électroérosion. L'électrode est un fil métallique qui se déroule et va découper une pièce. Ce procédé est utilisé pour la fabrication de matrices d'extrusion et de poinçons. La découpe est toujours traversante et pour commencer un usinage il faut avoir un trou dans la pièce ou débiter depuis le bord. Le système d'étincelage est le même que pour l'électroérosion par enfonçage. Le fil est le plus souvent en cuivre ou en laiton et il mesure entre 0.02 et 0.3 mm de diamètre.

Dans les deux cas les états de surface les plus fins peuvent atteindre un Ra de 0.10 μm . Les états de surface standard, faciles à obtenir, sont équivalents à un Ra 0.8 à 1 μm . Les vitesses d'usinage en électroérosion sont faibles et en fonction de l'énergie des décharges, l'enlèvement de matière va de 1 à plusieurs milliers de $\text{mm}^3/\text{minute}$. Par contre l'usinage de métaux très durs (alliages, acier traité, titane) avec un procédé standard (fraisage et tournage) entraîne des risques de casse d'outils, alors qu'il est envisageable par électroérosion. Le fraisage d'un trou carré ou d'une gorge profonde est également difficile voire impossible avec un usinage traditionnel, mais en électroérosion cela est faisable. Le système de fixation des pièces est grandement simplifié en électroérosion, grâce aux faibles efforts mécaniques durant l'usinage [3].

Les paramètres du générateur :

Le générateur d'étincelles d'une machine d'électroérosion est réglé par des régimes choisis selon le type d'usinage désiré. Chaque régime comprend des paramètres principaux qui permettent d'obtenir un usinage fortement ou faiblement énergétique. Ces paramètres devraient avoir un rôle important sur le type de particules obtenues par l'électroérosion. Avec un usinage fortement énergétique les particules auront une tendance à être plus grandes que lors d'un usinage moins énergétique. Les régimes comprennent également des paramètres secondaires, qui eux vont avoir un rôle sur le rendement d'usinage. Ils peuvent être changés en cours de travail afin d'obtenir un usinage le plus correct possible. La figure 3 représente le déroulement des étincelles avec les trois paramètres principaux jouant un rôle important sur l'usinage [4].

Les informations sur les paramètres principaux et secondaires sont obtenues du Manuel CN et du Manuel de formation ROBOFORM 30-31-50-51[4].

Les paramètres principaux :

L'ampérage et la durée de l'étincelle sont les paramètres fondamentaux déterminant la grandeur du gap (distance entre l'électrode et la pièce). Si P et A sont énergétiques (Fig.4), les cratères seront gros et l'état de surface grossier. Si ils sont modérés, les cratères seront petits et l'état de surface fin.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

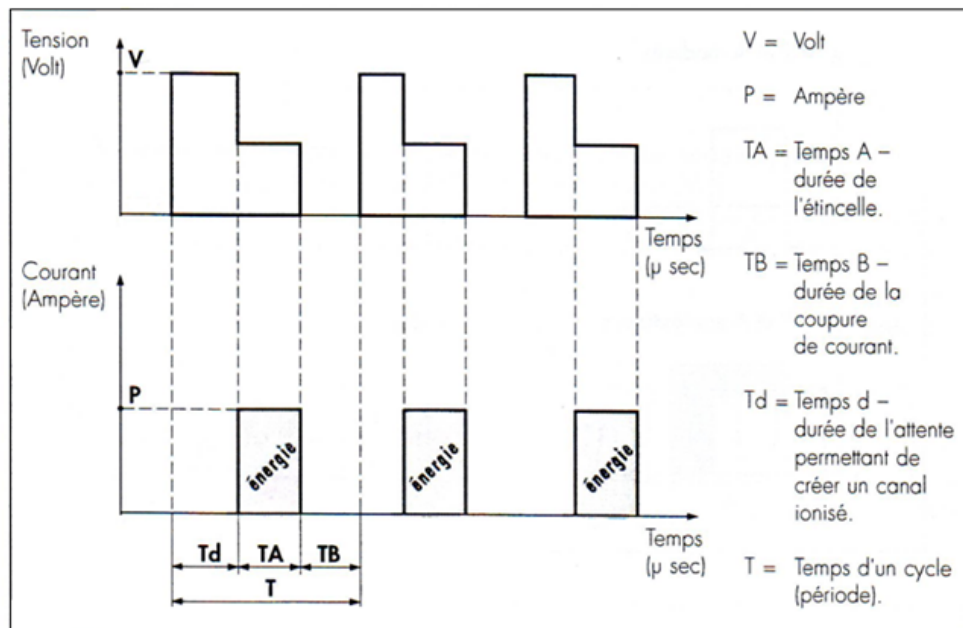


Fig. 3 : Application d'une tension (V) jusqu'au calquage permettant au courant (P) de passer entre l'électrode et la pièce pendant un certain temps (A) (d'après [4]).

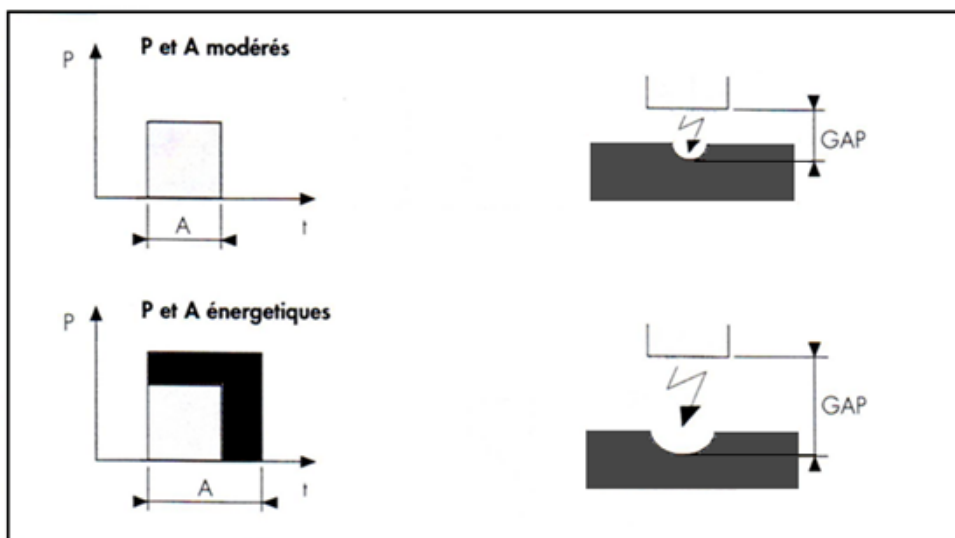


Fig. 4 : Variation du gap selon les paramètres P et A (d'après [4]).

Par définition P est le courant de pointe disponible en ampère allant de 0.5 à 64 ampères

Valeur de P	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Courant de pointe [A]	0.5	1	1.5	2	3	4	6	8	12	16	24	32	48	64

Tableau 1 : Le courant en ampère selon la valeur du paramètre P.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

Le paramètre A fixe la durée de l'impulsion en microsecondes, ce qui correspond au temps de TA représenté sur la figure 3.

Valeur de A	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Durée [μ s]	0.2	0.8	1.6	3.2	6.4	12.8	25	50	100	200	400	800	1600	3200

Tableau 2 : La durée d'impulsion en microseconde selon la valeur du paramètre A.

Le paramètre M détermine le mode d'usinage employé par la machine. Il y a plusieurs modes à dispositions :

- Les modes « Isopulse » : M1, M2, M3 et M7
- Les modes « à relaxation » : M4, M5 et M6

Le mode M1 a la forme « classique » carrée qui caractérise les étincelles isopulses. Ce mode est souvent employé pour faire de l'ébauche et est employé pour les usinages à fort enlèvement de matière.

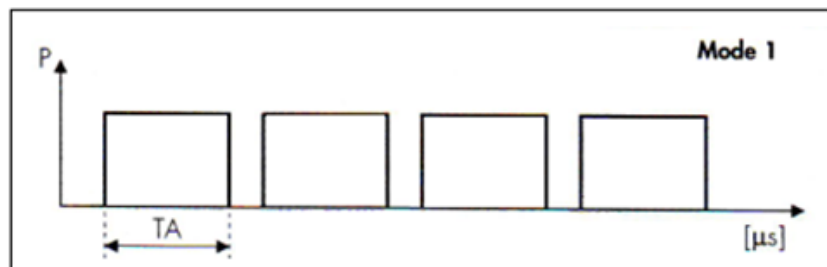


Fig. 5 : Le mode M1 a la forme classique carrée qui caractérise les étincelles isopulse (d'après [4]).

Les modes M2 et M3 ont une forme un peu plus spécifique. Le mode employé est toujours le mode isopulse, mais en faible usure (M2) et très faible usure (M3). La caractéristique de ces courbes isopulses réside dans leurs pentes qui feront varier l'usure sur l'électrode. En règle générale une pente raide est plus forte en usure qu'une pente douce.

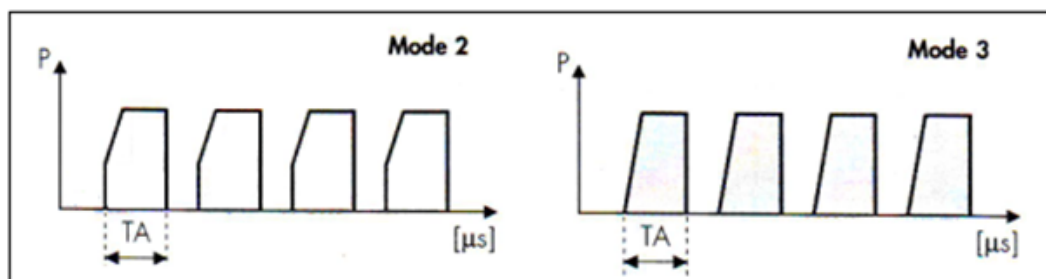


Fig. 6 : Les modes M2 et M3 ont une forme un peu plus spécifique. Le mode employé est toujours le mode isopulse, mais en faible usure (M2) et très faible usure (M3) (d'après [4]).

Le mode M7 est le mode utilisable par les opérateurs voulant créer leurs propres technologies pour des matériaux exotiques. Ce mode s'apparente au mode M1 par sa forme d'étincelle, mais la mesure de l'étincelage est moins sévère et permet de contrôler plus facilement l'usinage.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

Le mode M4 est employé pour les finitions dans les technologies développées par Charmilles. Le mode employé est le mode « générateur à relaxation ». Le principe consiste à charger une capacité (condensateur) qui se décharge à un moment choisi, ce qui donne une courbe très imprécise et variable, mais en revanche l'utilisation de capacités permet d'obtenir de meilleurs états de surface en finition.

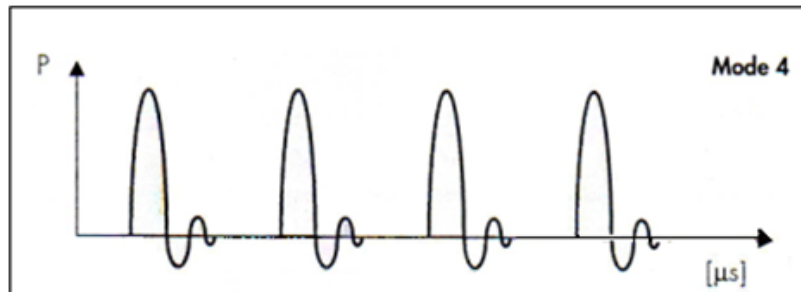


Fig. 7 : Le mode 4 est un générateur à relaxation, le principe consiste à charger une capacité qui se décharge à un moment choisi afin d'obtenir une bonne finition (d'après [4]).

Le mode M6 est employé pour les polissages dans les technologies développées par Charmilles. La description du mode de fonctionnement en est complexe, mais il utilise également des capacités lors de l'usinage et peut être comparé au mode M4. Ces modes à relaxation sont communément appelés usinage microfin. L'utilisation des condensateurs lors de l'usinage en mode relaxation a comme désavantage d'augmenter considérablement le pourcentage d'usure.

Le mode M5 est utilisé pour l'usinage de carbure.

Le paramètre C donne la valeur des condensateurs, seulement utilisé avec les modes M4 et M6.

Le paramètre V fixe la tension d'amorçage. La valeur indiquée est donnée de 80 à 200 volt par incrément de 40, selon le code donné ci-dessous.

Valeur de V	2	3	4	5
Tension à vide [V]	80	120	160	200

Tableau 3 : La tension à vide selon la valeur du paramètre U

Les paramètres secondaires :

Le paramètre B correspond au temps de repos en microseconde. Il détermine la durée de la pause entre deux impulsions. Sur le tableau 4, le temps de repos est donné en fonction de la valeur du paramètre B. La valeur 0 permet une optimisation de la machine durant l'usinage.

Valeur de B	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Durée [μs]	Opt.	1	1.6	3.2	6.4	12.8	25	50	100	200	400	800	1600	3200

Tableau 4 : La durée de la pause entre deux impulsions en microseconde selon la valeur du paramètre B.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

Lors d'usinage par électroérosion, l'électrode effectue des mouvements de va et vient ce qui permet l'évacuation des particules. Les paramètres R et U fixent le temps « mécanique » des pulsations lors du retrait et de l'usinage. R fixe le temps de retrait de l'électrode et U fixe le temps d'usinage.

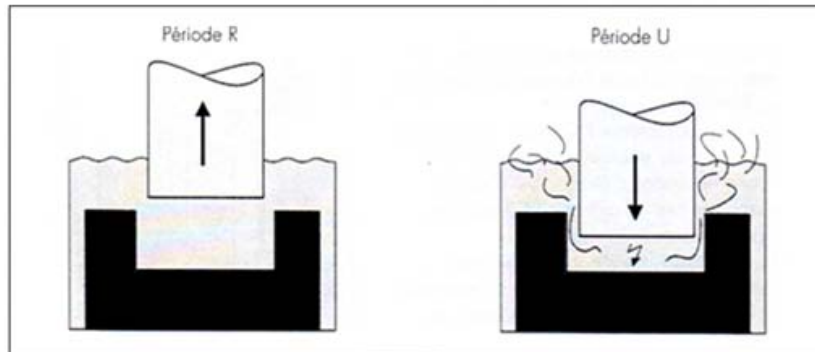


Fig. 8 : R correspond au temps de retrait de l'électrode en seconde, U au temps d'usinage en seconde (d'après [4]).

Valeur de R et U	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Durée [s]	Opt.	0	0.2	0.4	0.8	1.6	3.2	6.4	12.8

Tableau 5 : Durée en seconde selon la valeur des paramètres R et U.

Le paramètre RF fixe la tension d'arc de référence. Chaque étincelle, après le temps d'attente, passe dans une phase d'usinage avec une tension plus basse appelée tension d'arc. Cette tension va toujours tendre vers la ligne de référence pour garantir une stabilité d'usinage. Il est possible de le faire optimiser par la machine en le mettant à 0.

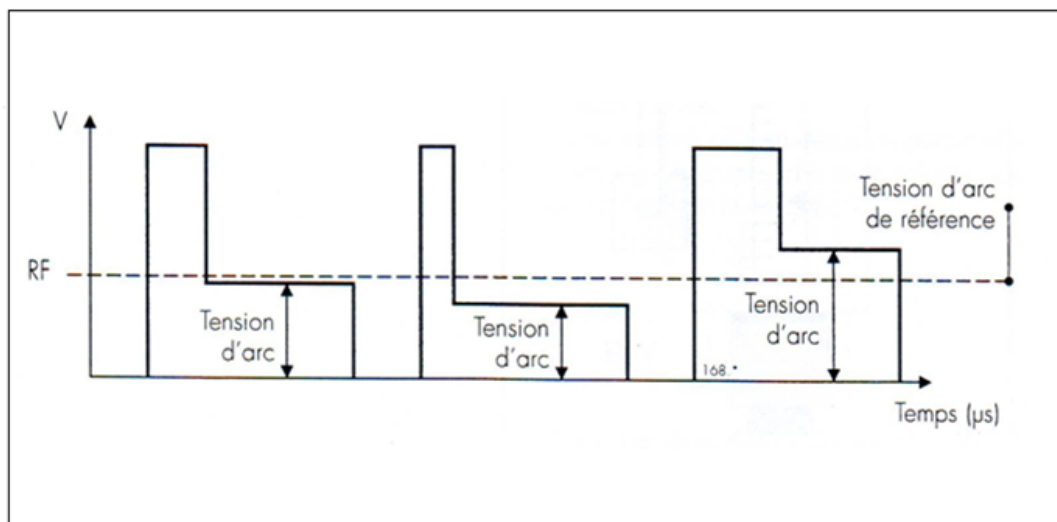


Fig. 9 : Valeur de référence de la tension d'arc après claquage (d'après [8]).

Le paramètre SV fixe la « la pression » d'usinage ou, en d'autres termes, la distance entre la pièce et l'électrode. Ce paramètre est appelé « Servo ». Le Servo a une influence sur la vitesse, car c'est lui qui va forcer l'avance de l'électrode sur le front de l'usinage. Lorsque l'usinage est forcé, il est souvent nécessaire de stabiliser celui-ci avec une bonne fréquence d'étincelage. La valeur du Servo est exprimée en pourcent compris dans une tranche de 10 à 75 %. Plus SV sera petit, plus l'usinage sera sous « pression », donc plus de rendement.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

Le paramètre INV gère l'inversion de la polarité entre l'électrode et la pièce. Lorsque INV vaut 0, la polarité entre l'électrode et la pièce est celle indiquée dans le régime de la technologie. Lorsque INV vaut 1, la polarité entre l'électrode et la pièce est l'inverse de celle indiquée dans le régime.

Le paramètre EL, permet de déterminer le type de matériau employé dans l'usinage :

- 1 = cuivre
- 2 = graphite
- 3 = cuprotungstène
- 4 = acier

2.2 Plan d'expériences

Plans factoriels :

Les usinages sont effectués selon un plan d'expériences afin de procéder d'une manière ordonnée les changements des paramètres du générateur. Le plan d'expériences le plus courant dans les laboratoires consiste à varier un seul paramètre à la fois. Cela a le désavantage de ne pas prendre en compte les interactions entre les facteurs. Les plans factoriels apportent une amélioration capitale de la stratégie de recherche. L'avantage des plans factoriels en comparaison des plans classiques (un paramètre à la fois) est que tous les paramètres sont variés simultanément, mais de manière structurée [5].

On considère un modèle linéaire avec des interactions (Equ.1). $Y(x)$ est la réponse de notre modèle, par exemple dans notre cas il s'agira d'un rendement ou d'une taille de particules. Les paramètres du générateur correspondent au x_i , x_j , avec $P = x_1$, $A = x_2$, $V = x_3$ et $INV = x_4$. a_0 , a_i , a_{ij} ,... sont les effets de nos paramètres. Ils sont déterminés selon les résultats que l'on obtient avec les expériences.

$$Y(x) = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i x_i + \sum_{i \neq j}^N a_{ij} x_i x_j + \sum_{i \neq j \neq k}^N a_{ijk} x_i x_j x_k + \dots + a_{i \dots N} x_i \dots x_N \quad (\text{Equ.1})$$

- a_0 : effet constant
- a_i : effets principaux
- a_{ij} : effets des interactions de premier ordre
- a_{ijk} : effets des interactions de second ordre

Pour explorer un espace expérimental de N facteurs, on considère, pour chacun d'eux, la limite inférieure et supérieure de sa plage de variation. Cela nous donne système de N facteurs de deux niveaux qui a alors 2^N états possibles. Les niveaux inférieurs des facteurs sont représentés par « -1 » et les niveaux supérieurs par « 1 ». La construction de la matrice d'expérience E d'un plan factoriel complet 2^N se fait de la manière suivante :

- On « remplit » la moitié supérieure de la première colonne de la matrice avec des « 1 » et l'autre moitié avec des « -1 ».

$$E_{k1} = \begin{cases} 1 & \text{si } 1 \leq k \leq 2^{(n-1)} \\ -1 & \text{si } 2^{(n-1)} < k \leq 2^n \end{cases} \quad (\text{Equ.2})$$

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

- Pour la seconde colonne, on « remplit » le premier et le troisième quart avec des « 1 » et le reste de « -1 ».

$$E_{k2} = \begin{cases} 1 & \text{si } 1 \leq k \leq 2^{(n-2)} \\ -1 & \text{si } 2^{(n-2)} < k \leq 2^{(n-1)} \end{cases} \quad \text{o} \quad \begin{cases} 2^{(n-1)} < k \leq 3(2^{(n-2)}) \\ 3(2^{(n-2)}) < k \leq 2^n \end{cases} \quad (\text{Equ.3})$$

On continue ainsi pour les autres colonnes en alternant « 1 » et « -1 ».

La matrice des essais E d'un plan d'expérience 2^3 est la suivante :

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$$

En pratique, les plans complets ne sont utilisables que sur des systèmes avec peu de facteurs ou lorsque chaque essai prend peu de temps. Des plans réduits sont le plus souvent utilisés ; ils consistent à sélectionner certaines combinaisons et permettent de réduire les coûts mais diminuent également l'information disponible sur le comportement du système. Un plan factoriel complet permet d'identifier les coefficients de toutes les interactions jusqu'à l'ordre le plus élevé. On prend rarement en compte toutes les interactions possibles dans le modèle (les interactions d'ordre élevé sont souvent négligées). L'idée est donc d'éliminer des essais de sorte à ne faire travailler que les interactions retenues ; les plans obtenus sont des sous-ensembles du plan factoriel complet, on les appelle plans factoriels fractionnaires. Ces plans vont donc diminuer l'information sur le système en créant des alias, appelés aussi confusion des actions. C'est-à-dire qu'un effet principal (a_1, a_2, \dots) peut être confondu avec un effet d'interaction de second ordre (a_{234}, a_{134}, \dots) ou qu'un effet d'interaction du premier ordre ($a_{12}, a_{13}, a_{24}, \dots$) peut être confondu avec un autre effet d'interaction du premier ordre [5-6].

Pour un modèle avec 4 facteurs (x_1, x_2, x_3 et x_4), on obtient les groupes de confusions des actions suivant :

- $\{a_1, a_{234}\}, \{a_2, a_{134}\}, \{a_3, a_{124}\}, \{a_4, a_{123}\}$
- $\{a_{12}, a_{34}\}, \{a_{13}, a_{24}\}, \{a_{14}, a_{23}\}$

Les valeurs des effets (a_0, a_1, a_{12}, \dots) sont déterminées par des calculs de statistiques complexes avec les résultats obtenus.

Plan d'expériences du travail de diplôme :

Les facteurs du plan d'expérience sont les quatre paramètres principaux, le courant (P), la durée d'étincelle (A), la tension à vide (V) et la polarité (INV). Contrairement à ce qu'il avait été discuté dans le projet de semestre [2], les expériences ne s'effectueront pas en faisant varier les paramètres secondaires. Ils jouent un rôle moins important pour définir un usinage faiblement ou fortement énergétique que les paramètres principaux ; mais ils permettent

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

d'améliorer le rendement pendant un usinage. Les paramètres P et A comprennent 13 niveaux, mais les niveaux inférieurs donnent un usinage faiblement énergétique. Le temps d'usinage devient par ce fait trop long afin d'obtenir une quantité de particules correctes. C'est pourquoi les niveaux bas (1 à 6) des paramètres P et A ne seront pas pris en compte.

Les facteurs et les niveaux retenus pour le plan d'expériences sont les suivants (voir p. 5 à 7 et 9 pour les correspondances entre les valeurs et les grandeurs physiques) :

- Facteur 1 : le paramètre P [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]
- Facteur 2 : le paramètre A : [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]
- Facteur 3 : le paramètre V : [2, 3, 4, 5]
- Facteur 4 : le paramètre INV : [0, 1]

Avec un plan d'expérience complet, 16 expériences sont nécessaires. Une expérience demande beaucoup de temps. En comptant l'usinage, la récupération des particules et la préparation des poudres, cela peut prendre jusqu'à une journée. C'est pourquoi il faut procéder avec un plan factoriel fractionnaire. La matrice d'essai, a été établie avec l'aide du professeur P. Roduit.

En se basant sur 8 expériences et avec 4 facteurs (encadré sur le tableau 6), cela donne une matrice d'essais E d'un plan d'expériences 2^3 avec la quatrième colonne qui équivaut à la multiplication des 3 premières colonnes (Fig.10). Pour les expériences, seulement les paramètres minimaux et maximaux sont pris en compte : « 1 » équivaut à la valeur maximale et « -1 » à la valeur minimale.

$$E = \begin{matrix} & \begin{matrix} P & A & V & INV \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Fig. 10 : Matrice d'essais d'un plan factoriel fractionnaire pour les paramètres P, A, V et INV.

La matrice d'essai donne donc 8 régimes avec les valeurs suivantes pour chaque paramètre :

- E001 : P(7), A(7), V(2), INV(0)
- E002 : P(7), A(7), V(5), INV(1)
- E003 : P(7), A(13), V(2), INV(1)
- E004 : P(7), A(13), V(5), INV(0)
- E005 : P(13), A(7), V(2), INV(1)
- E006 : P(13), A(7), V(5), INV(0)
- E007 : P(13), A(13), V(2), INV(0)
- E008 : P(13), A(13), V(5), INV(1)

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

Un neuvième régime est répété deux fois afin d'évaluer la répétabilité des mesures. Il est effectué avec des valeurs moyennes des paramètres ce qui permet aussi de fournir une information supplémentaire sur les variations des paramètres.

- E009 : P(10), A(10), V(3), INV(0)

Les effets (a_0 , a_1 , a_{12} , ...) des paramètres sont déterminés par le professeur P. Roduit à l'aide des résultats de mesures.

	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4	2^{3-1}_{III} $\pm 3=12$								
8	2^3	2^{4-1}_{IV} $\pm 4=123$	2^{5-2}_{III} $\pm 4=12$ $\pm 5=13$	2^{6-3}_{III} $\pm 4=12$ $\pm 5=13$ $\pm 6=23$	2^{7-4}_{III} $\pm 4=12$ $\pm 5=13$ $\pm 6=23$ $\pm 7=123$				
16	2^3 2 fois	2^4	2^{5-1}_V $\pm 5=1234$	2^{6-2}_{IV} $\pm 5=123$ $\pm 6=234$	2^{7-3}_{IV} $\pm 5=123$ $\pm 6=234$ $\pm 7=134$	2^{8-4}_{IV} $\pm 5=234$ $\pm 6=134$ $\pm 7=123$ $\pm 8=124$	2^{9-5}_{III} $\pm 5=123$ $\pm 6=234$ $\pm 7=134$ $\pm 8=124$ $\pm 9=1234$	2^{10-6}_{III} $\pm 5=123$ $\pm 6=234$ $\pm 7=134$ $\pm 8=124$ $\pm 9=1234$ $\pm 10=12$	2^{11-7}_{III} $\pm 5=123$ $\pm 6=234$ $\pm 7=134$ $\pm 8=124$ $\pm 9=1234$ $\pm 10=12$ $\pm 11=13$
32	2^3 4 fois	2^4 2 fois	2^5 $\pm 6=12345$	2^{6-1}_{VI} $\pm 6=12345$	2^{7-2}_{IV} $\pm 6=1234$ $\pm 7=1245$	2^{8-3}_{IV} $\pm 6=123$ $\pm 7=124$ $\pm 8=2345$	2^{9-4}_{IV} $\pm 6=2345$ $\pm 7=1345$ $\pm 8=1245$ $\pm 9=1235$	2^{10-5}_{IV} $\pm 6=1234$ $\pm 7=1235$ $\pm 8=1245$ $\pm 9=1345$ $\pm 10=2345$	2^{11-6}_{IV} $\pm 6=123$ $\pm 7=234$ $\pm 8=345$ $\pm 9=134$ $\pm 10=145$ $\pm 11=245$
64	2^3 8 fois	2^4 4 fois	2^5 2 fois	2^6 $\pm 7=123456$	2^{7-1}_{VII} $\pm 7=123456$	2^{8-2}_V $\pm 7=1234$ $\pm 8=1256$	2^{9-3}_{IV} $\pm 7=1234$ $\pm 8=1356$ $\pm 9=3456$	2^{10-4}_{IV} $\pm 7=2346$ $\pm 8=1346$ $\pm 9=1245$ $\pm 10=1235$	2^{11-5}_{IV} $\pm 7=345$ $\pm 8=1234$ $\pm 9=126$ $\pm 10=2456$ $\pm 11=1456$
128	2^3 16 fois	2^4 8 fois	2^5 4 fois	2^6 2 fois	2^7 $\pm 8=1234567$	2^{8-1}_{VIII} $\pm 8=13467$ $\pm 9=23567$	2^{9-2}_{VI} $\pm 8=1237$ $\pm 9=2345$ $\pm 10=1346$	2^{10-3}_V $\pm 8=1237$ $\pm 9=2345$ $\pm 10=1346$	2^{11-4}_V $\pm 8=1237$ $\pm 9=2345$ $\pm 10=1346$ $\pm 11=1234567$

Tableau 6 : Table des plans fractionnaires qui permet de construire des plans d'expériences jusqu'à 11 facteurs pour 4 à 128 expériences (d'après [9]).

2.3 Procédés de fabrication des poudres

Il existe plusieurs procédés de fabrication des poudres, mécanique par usinage et broyage, électrolytique, chimique ou encore par atomisation. Les critères de choix du procédé de fabrication vont dépendre de la matière à disposition, du prix de revient du procédé, de la pureté exigée, des propriétés requises et de la facilité à modifier les caractéristiques de la poudre.

Le **broyage mécanique** fabrique des poudres angulaires pour les matériaux tels que la fonte, l'aluminium, le cuivre, le bronze ou le fer.

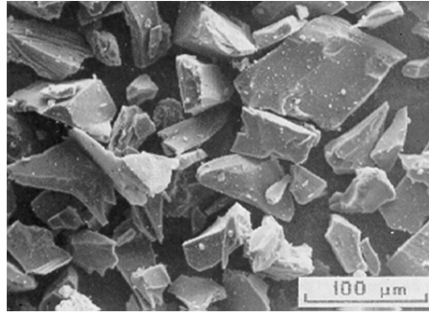


Fig. 11 : Poudre de Niobium préparée par hydrogénation, broyage et hydrogénation sous vide (d'après [7]).

La forme des poudres obtenues par **atomisation** va dépendre du type d'atomisation utilisé. L'atomisation à l'eau donne une poudre en forme irrégulière et déchiquetée. Avec ce procédé de fabrication, les matériaux doivent avoir une faible affinité pour l'oxygène : les aciers, le cuivre et ses alliages ainsi que les alliages de nickel. L'atomisation à l'air permet d'obtenir une poudre plus ou moins sphérique avec de petits satellites. Le type de matériau pour ce procédé sont l'aluminium et ses alliages, le cuivre et ses alliages, le zinc, le plomb ou encore les métaux précieux. L'atomisation au gaz inerte permet d'obtenir des particules parfaitement sphériques pour tous les métaux fondus. Une atomisation par centrifugation permet également de fabriquer des poudres sphériques.

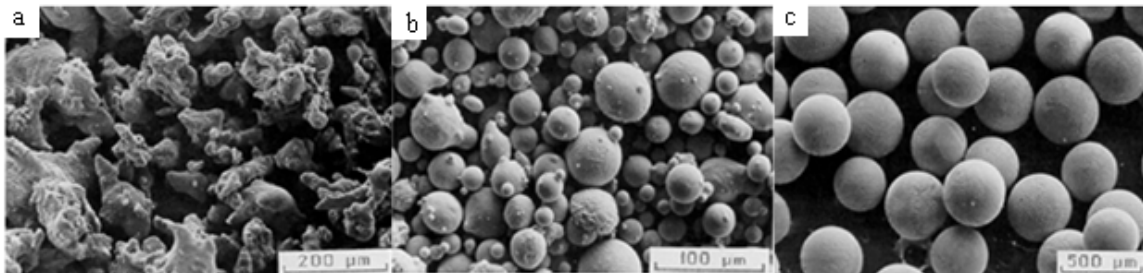


Fig. 12 : a) Poudre atomisée à l'eau, b) Poudre atomisée à l'air, c) Poudre atomisée au gaz inerte (d'après [7]).

Les **procédés électrolytiques** sont essentiellement utilisés pour la production des poudres de cuivre. Les particules obtenues par ce procédé ont une forme dendritique.

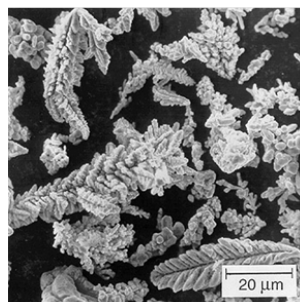


Fig. 13 : Poudre de cuivre électrolytique (d'après [7]).

Il existe plusieurs **procédés chimiques**, réduction par hydrogène, réduction par carbone, décomposition thermique (carbonyl), précipitation à partir d'un liquide et précipitation à partir d'un gaz. Ces procédés de fabrication donnent des poudres sphériques, irrégulières, spongieuses, plaquettes, polycristaux ou trichites et ne fonctionnent pas pour tous les métaux.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

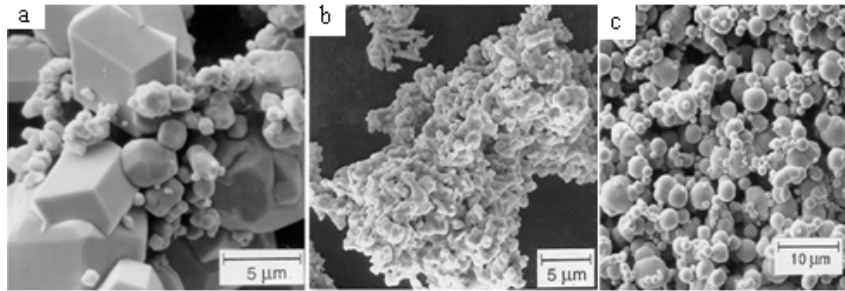


Fig. 14 : a) Poudre de tungstène produit par réduction par hydrogène, b) Poudre de nickel produit par réduction par hydrogène, c) Poudre de fer carbonyl (d'après [7]).

Géométriquement parlant, les poudres obtenues par électroérosion sont comparables à celles obtenues par atomisation au gaz et par le procédé carbonyl. Le procédé carbonyl permet l'obtention de poudres fines (taille des grains de 2 à 10 μm) de haute pureté mais seulement pour le fer, nickel, cobalt et chrome. Les procédés par atomisation permettent dans le meilleur des cas l'obtention d'une taille moyenne de particules de 10 μm et ceci pour toutes les gammes de métaux. Ces poudres fines sont obtenues par atomisation au gaz, la cadence de ce type de poudre est inférieure à la cadence de poudres produites par atomisation à l'eau (30 tonnes par heure). L'atomisation par centrifugation d'un disque tournant dans une enceinte remplie de gaz inerte permet la fabrication de poudres parfaitement sphériques sans satellite mais avec une taille moyenne des particules de 250 μm et une cadence de production jusqu'à 100 kg/h. D'autres procédés d'atomisation par centrifugation pour des poudres plus grossières peuvent aller jusqu'à une cadence de production de plusieurs tonnes par heure [7-8].

La cadence de production des poudres produites par électroérosion serait nettement inférieure aux autres procédés cités précédemment ; en effet l'électroérosion est un procédé d'usinage lent. L'avantage de ce procédé de fabrication résiderait dans le fait qu'il puisse produire des poudres de tout type de matériaux avec une faible taille moyenne des particules ($< 10 \mu\text{m}$). Des tests préliminaires effectués durant mon travail de semestre [2] démontrent la formation de particules sphériques de diamètres variant de quelques dizaines de nm à 100 μm (Fig. 15 et 16). Ce type de particules est recherché pour plusieurs applications, comme par exemple l'injection de micro-poudres.

Un travail effectué par E.D. Cabanillas a aussi démontré la formation de particules sphériques par électroérosion en utilisant du kérosène comme diélectrique [9]. Lors de ce travail, des particules de 10 à 100 μm ont été observées ainsi que des petites inférieures à 50 nm. Un second projet réalisé par Asit Kumar Khanra, L.C Pahthak et M.M. Godkhindi sur la microanalyse de débris formés lors d'une décharge électrique démontre également la création de particules sphériques [10].

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

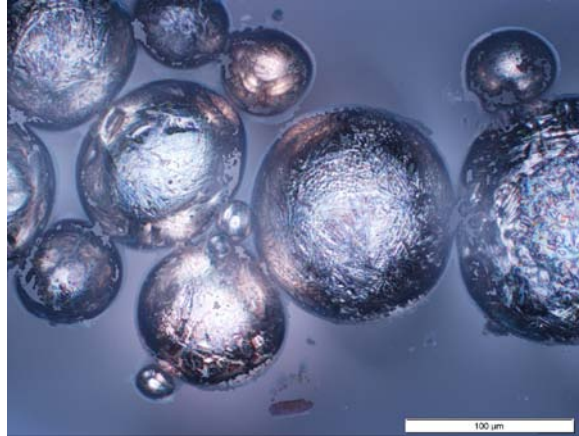


Fig. 15 : Particules sphériques d'acier et de cuivre d'environ 100 µm observées au microscope optique après une électroérosion effectuée dans de l'huile (d'après [2])

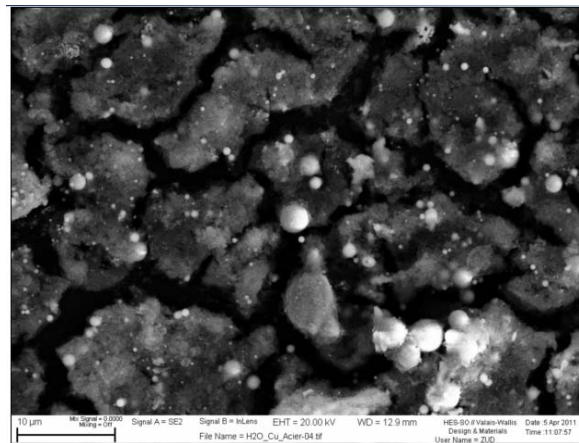


Fig. 16 : Particules sphériques d'acier et de cuivre de diamètres variant de 100 nm à 3 µm observées au MEB après usinage par électroérosion dans l'eau (d'après [2])

3. Méthode expérimentale

3.1 Paramètres d'usinage

Lors du projet de semestre, on a constaté que l'usinage par électroérosion dans un diélectrique huile crée d'importants agglomérats de graphite (provenant vraisemblablement de la calcination du diélectrique) qui rendent impossible toute observation de particules. C'est pour cela que les usinages suivants sont effectués dans de l'eau dé-ionisée (0.065 µs/cm) et dans de l'azote liquide. Dans les deux cas, on utilise des électrodes creuses en cuivre ETP (99.95% Cu) de 8 mm de diamètre. Les pièces usinées sont en acier CK45 (0.45% C, 0.3% Si et 0.7% Mn). Les expériences s'effectuent à l'aide d'une machine d'électroérosion par enfonçage, ROBOMILL 200 (Charmilles Technologie SA).

Dix usinages sont effectués par type de diélectrique. Huit usinages (E001 à E008 pour l'eau dé-ionisée, E012 à E019 pour l'azote) sont définis selon la matrice d'essais du plan d'expériences rappelée ci-dessous. Un régime supplémentaire (E009 pour l'eau dé-ionisée et E020 pour l'azote) est répété deux fois afin d'évaluer la répétabilité des processus. Ces régimes font varier les paramètres principaux du générateur d'étincelles P, A, V et INV (pour une correspondance entre les valeurs des paramètres et les grandeurs physiques, voir chapitre 2.1).

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

- E001 / E012 : P(7), A(7), V(2), INV(0)
- E002 / E013 : P(7), A(7), V(5), INV(1)
- E003 / E014 : P(7), A(13), V(2), INV(1)
- E004 / E015 : P(7), A(13), V(5), INV(0)
- E005 / E016 : P(13), A(7), V(2), INV(1)
- E006 / E017 : P(13), A(7), V(5), INV(0)
- E007 / E018 : P(13), A(13), V(2), INV(0)
- E008 / E019 : P(13), A(13), V(5), INV(1)
- E009 / E020 : P(10), A(10), V(3), INV(0)

Les autres paramètres du générateur sont identiques pour tous les régimes :

- R, U, B et RF : 0 (Optimisation machine)
- M : 1
- SV : 20 (usinage sous pression → meilleur rendement)
- EL : 1 (électrode cuivre)
- PR : 5 (sécurité standard)
- T : 1 (activation des paramètres secondaires)
- C : 0 (pas utilisable lorsque M = 1)

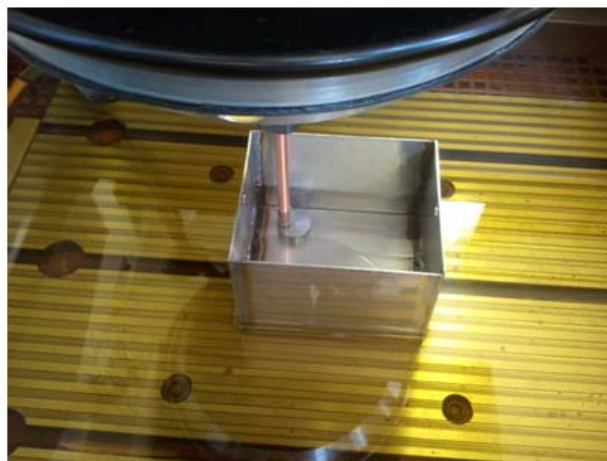


Fig. 17 : Electrode creuse de 8 mm de diamètre avec une pièce en acier CK45 contenue dans le bac de récupération en inox.

3.2 Récupération des particules

Usinage dans l'eau dé-ionisée :

Les usinages s'effectuent sans arrosage et dans un bac en acier inoxydable de 100*120*90 mm permettant une récupération aisée des particules (Fig.17). A cause du petit volume, le diélectrique va vite augmenter en température et la zone de travail devient rapidement polluée, ce qui dégrade l'usinage. Cela limite les durées des expériences selon que le régime utilisé est fortement ou faiblement énergétique.

Le diélectrique contenu dans le bac est ensuite versé dans des éprouvettes de 45 ml afin d'être centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse AWEL Centrifugation MF 20-R avec une accélération de 27'000 g (AWEL International). Lors de la centrifugation les particules se sédimentent contre les parois des éprouvettes et le diélectrique peut alors être éliminé. On ne peut toutefois pas garantir que les particules les plus fines ne restent pas en suspension dans le diélectrique. Lors du transfert du bac dans l'éprouvette, il se peut aussi que certaines particules restent sédimentées dans le bac. La pièce, l'électrode et le bac sont

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

soigneusement nettoyés entre chaque expérience avec du papier, de l'alcool et soufflé à l'air comprimé.

Les particules restantes dans l'éprouvette sont ensuite diluées dans quelques millilitres d'eau dé-ionisée. Une dizaine de gouttes y sont prélevées et sont déposées dans de petites coupelles (Fig. 18) afin de permettre l'évaporation de l'eau et la sédimentation des poudres. Ensuite, les poudres sont nettoyées dans les coupelles en les mettant en suspension dans de l'alcool. Elles peuvent alors être récupérées sur des patchs afin de les observer au microscope électronique (LEO 1525 Gemini). Deux prélèvements par régime sont faits ; le premier est effectué sur un tas de poudre (patch gros) et le second dans une zone de la coupelle où la poudre se trouve en faible quantité (patch fin), dans l'idée que celui-ci contienne des particules plus petites qui pourraient ne pas être visibles dans le premier prélèvement.

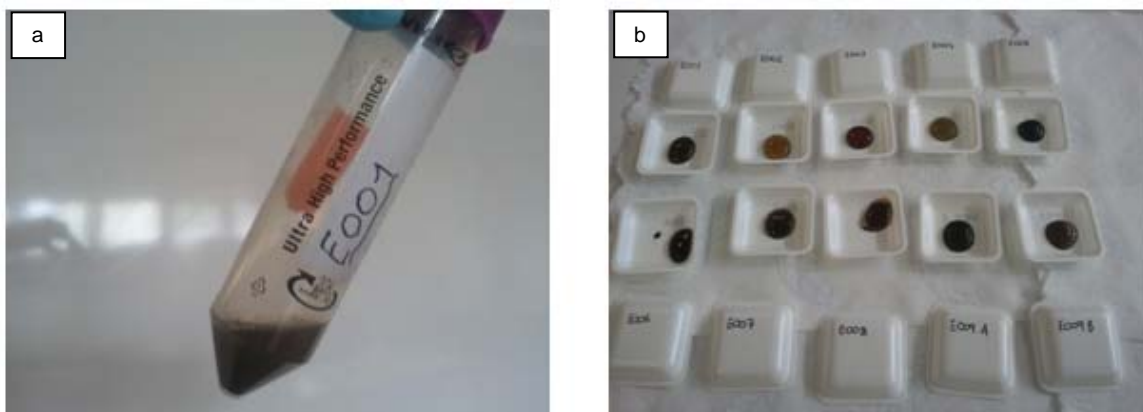


Fig. 18 : a) Eprouvette contenant 5 ml d'eau dé-ionisée avec les particules du régime E001, b) Préparation des 10 échantillons pour l'évaporation de l'eau afin de récupérer les poudres.

Usinage dans l'azote liquide :

Pour l'usinage dans l'azote liquide, le bac de travail est isolé par du polystyrène expansé (Fig.19). Il est relié à la table de la machine à l'aide de cosses pour assurer la conductivité électrique. Dans ce cas, la durée d'usinage n'est pas limitée par l'augmentation de la température du diélectrique mais par la condensation qui se produit sur la broche, ce qui pourrait l'oxyder. Pour cela, il faut, après une heure d'usinage, la démonter et la nettoyer. Si nécessaire, des apports d'azote liquide sont faits durant l'usinage.

Lorsque l'usinage est terminé, on laisse s'évaporer l'azote du bac tout en y injectant de l'argon afin d'éviter autant que possible une oxydation des particules. Une fois le bac à température ambiante, on y verse de l'éthanol et on prélève la poudre à l'aide d'une pipette. L'alcool va s'évaporer dans des coupelles afin de permettre de prélever les poudres pour les analyser au MEB (patch gros). On « patch » également le fond du bac (patch fin) pour déterminer s'il reste des particules après le prélèvement avec la pipette. Entre chaque usinage, le nettoyage s'effectue comme décrit ci-dessus.



Fig. 19 : Le bac de récupération isolé dans un bloc de polystyrène expansé avec deux câbles de raccordement pour assurer le contact électrique.

3.3 Rendement

Un rendement est si possible calculé pour chaque régime. La pièce et l'électrode sont donc pesées avant et après l'expérience à l'aide d'une balance Mettler PM 480 DeltaRange (Mettler Toledo) et le temps d'usinage est mesuré.

$$\eta = \frac{\text{Masse avant} - \text{Masse après}}{\text{Temps}} \quad [\text{mg/h}] \quad (\text{Equ.4})$$

Avant chaque pesée, la pièce et l'électrode sont nettoyées avec de l'alcool et séchées avec du papier. Les rendements sont différents pour chaque expérience et il faut une quantité de poudre acceptable pour les analyses ; c'est pour cela que le temps d'usinage varie pour chaque régime. Avec le diélectrique eau, la durée d'usinage est courte pour les gros régimes car le diélectrique chauffe rapidement. En ce qui concerne les usinages dans l'azote, le rendement pour certain régime ne peut pas être déterminé car la matière enlevée se compte en milligramme et la résolution de la balance ne permet pas cette précision pour un poids excédant les 80 grammes (poids pièce ~ 360 grammes). Le poids de la pièce usinée doit être assez élevé afin d'éviter qu'elle se déplace lors de l'électroérosion et qu'elle vienne se souder à l'électrode. Pour les plus petits régimes dans l'eau dé-ionisée, des pièces inférieures à 80 grammes ont été utilisées afin d'avoir une meilleure précision à la pesée. L'influence des paramètres sur le rendement est calculée à l'aide du plan d'expériences des résultats obtenus.

3.4 Observations au MEB, comptage et classification

Les poudres obtenues dans l'eau et dans l'azote étant très différentes, l'observation au MEB diffère légèrement dans les deux cas. Dans le cas de l'eau, des images sont effectuées à trois grossissements (2000x et 10'000x pour le patch « gros » et 30'000x pour le patch « fin ») dans une zone représentative des patches. Aucune distribution de taille n'est effectuée sur ces échantillons car l'observation des particules est impossible avec certains régimes. Il est possible par contre de définir trois critères qualitatifs décrivant la morphologie de la poudre obtenue.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

Les trois critères sont définis :

- agglomérats type « fragile » : la figure 20 a
- agglomérats type « rugueux » : la figure 20 b
- particules visibles ou non : la figure 20 c présente une bonne visibilité des particules.

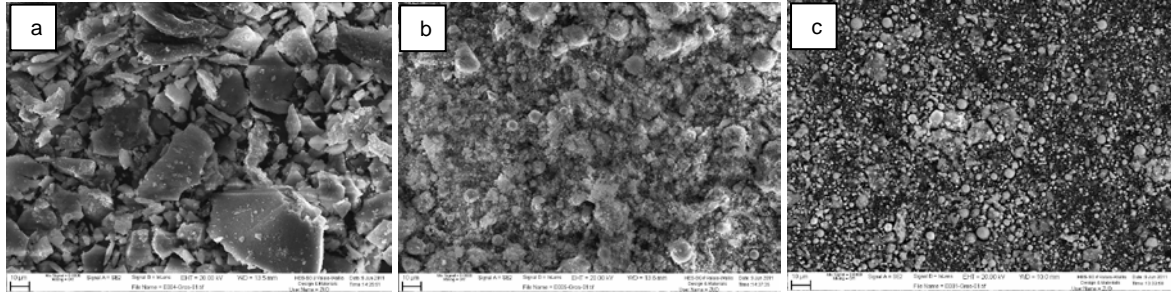


Fig. 20 : Trois images correspondant à un des critères mentionnés : a) agglomérats type « fragile », b) agglomérats type « rugueux », c) particules visibles

Les échantillons sont notés de 1 à 5 pour chacun des critères. La valeur 1 signifie que l'échantillon ne correspond pas au critère et la valeur 5 qu'il y correspond totalement. A l'aide du plan d'expériences on détermine les influences des paramètres sur les différents critères.

Dans le cas de l'usinage avec de l'azote liquide, les particules sont mieux observables. Des images d'une zone représentative des patches « gros » sont effectuées avec différents grossissements (200x, 1000x, 2000x et 10'000x). Des images ponctuelles sont faites sur le patch « fin ». Afin de déterminer une distribution de tailles des particules, l'image avec le grossissement de 2000x est subdivisée en plusieurs zones pour faciliter un comptage manuel des particules, qui sont réparties en quatre catégories : < 1 μm , 1 à 5 μm , 5 à 15 μm , > 15 μm . A l'aide du plan d'expériences on essaiera de définir les influences des paramètres sur les différentes catégories. Des analyses EDX sont effectuées sur quelques échantillons afin d'obtenir une indication sur la composition des particules.

3.5 Analyses complémentaires

Une analyse par diffractométrie laser – méthode de Fraunhofer (Malvern Instruments SA) – de la distribution de tailles des particules est effectuée sur l'échantillon E018 afin de comparer les résultats obtenus avec le comptage sur les images. C'est le seul échantillon effectué dans l'azote qui présente une quantité de poudre adéquate pour une telle analyse. Aucune analyse n'est effectuée sur les échantillons obtenus par l'électroérosion dans l'eau dé-ionisée, à cause de la morphologie particulière des poudres.

Une analyse comparative par diffraction de rayons X (X'Pert PRO PANalytical) de deux poudres (E007 et E008) obtenues dans l'eau dé-ionisée a aussi été effectuée afin d'essayer de comprendre leur différence de morphologie.

4. Résultats expérimentaux et discussion

4.1 Eau dé-ionisée

Les rendements :

Les mesures obtenues pour le rendement sont présentées au tableau 7. Contrairement à ce qu'on pourrait attendre, les meilleurs rendements ne sont pas obtenus lorsque les usinages sont les plus énergétiques ; c'est-à-dire quand les paramètres P et A sont les plus élevés. Le régime E005 a nettement le meilleur rendement des expériences effectuées avec un

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

ampérage au maximum (P(13)), une durée d'étincelle et le voltage au minimum (A(7), V(2)) et pas d'inversion de la polarité (INV(0)). En général si le rendement est faible ou élevé au niveau de la pièce, le rendement à l'électrode sera lui plus ou moins identique. Sauf pour le régime E008, on constate un grand rendement pour la pièce et un rendement nul pour l'électrode. Ce régime est particulier, on remarque sur la figure 21(h) que l'enlèvement de matière est vraiment grossier.

Avec le régime E003 et E008, les électrodes n'ont pas subi de pertes de matière ou au contraire ont eu une augmentation du poids. Soit l'électrode n'a vraiment subi aucune perte de matière ou alors de l'acier s'est déposé sur les électrodes. Les rendements sont plus élevés à l'électrode sur les régimes E004, E005, E007 et E009. On ne peut pas dire que ce phénomène n'est causé que par l'inversion de la polarité car dans les deux cas on trouve des régimes avec le paramètre INV à 1 et à 0.

Régime	P	A	V	INV	Rendement [mg/h]		Total
					Electrode	Pièce	
E001	7	7	2	0	11	18	29
E002	7	7	5	1	3	17	20
E003	7	13	2	1	0	60	60
E004	7	13	5	0	62	24	86
E005	13	7	2	1	9702	6342	16044
E006	13	7	5	0	2828	3428	6256
E007	13	13	2	0	1301	415	1716
E008	13	13	5	1	0	3045	3045
E009	10	10	2	0	84	74	158

Tableau 7 : Les valeurs des paramètres et les rendements obtenus pour chaque régime des usinages dans l'eau dé-ionisée. Pour le régime E009, seul un rendement a été mesuré.

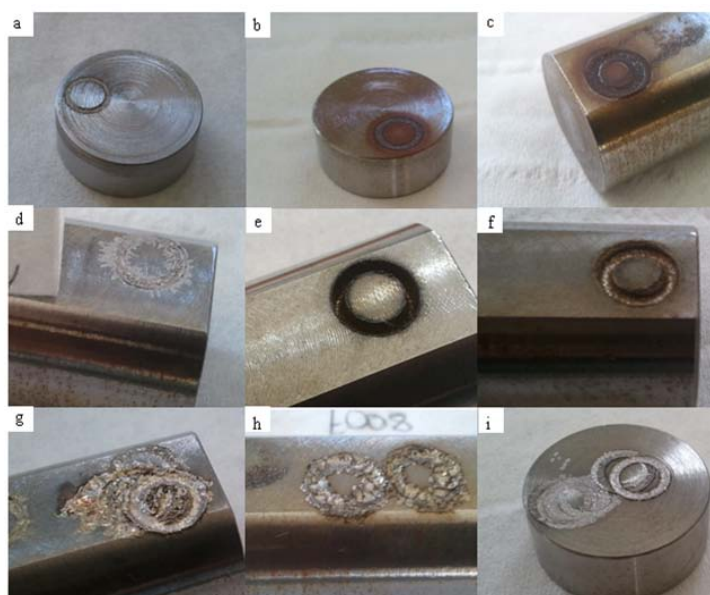


Fig. 21 : Les pièces après usinage par électroérosion dans l'eau dé-ionisée : a) Régime E001 après 60 minutes, b) Régime E002 après 42 minutes, c) Régime E003 après 30 minutes, d) Régime E004 après 25 minutes, e) Régime E005 après 3.5 minutes, f) Régime E006 après 3.5 minutes, g) Régime E007 après 4.3 minutes, h) Régime E008 après 2.2 minutes, i) Régime E009 après 25 minutes.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

Les surfaces usinées sont très différentes après les différents régimes (Fig.21). Les régimes énergétiques donnent un usinage grossier (Fig.21 h), contrairement aux régimes fins (Fig.21 a). La différence de rendement est aussi clairement visible entre le régime E001 (Fig.21 a) et le régime E005 (Fig.21 e). Les régimes E002 et E003 présentent de plus une forte oxydation autour de la zone usinée (Fig. 21 b et c).

Le diélectrique présente une coloration assez diverse selon les régimes (Fig.22) qui pourrait s'expliquer par la création de différents oxydes.



Fig. 22 : Eaux dé-ionisées récupérées après chaque expérience : de gauche à droite, E001 à E009.

L'analyse du plan d'expériences permet de mettre en évidence l'influence des divers paramètres sur le rendement de l'électrode et de la pièce (tableau 8). En ce qui concerne le rendement de l'électrode, aucun modèle ne peut être établi. Tous les paramètres semblent jouer un rôle également important. Pour le rendement de la pièce, on constate des effets un peu plus marqués. Si on prend les effets a_1/a_{234} qui est à 55 %, on peut déterminer qu'il s'agit certainement de l'effet de l'ampérage (a_1) qui joue un rôle important et non pas l'effet d'interactions du second d'ordre (a_{234}). Le voltage (a_3) ne joue aucun rôle sur le rendement de la pièce. On peut établir un modèle avec le paramètre P pour le rendement de la pièce usinée dans l'eau dé-ionisée :

$$\eta_{P, H_2O} = 1668.625 + 1638.875 * x_1 \quad [\text{mg/h}]$$

où x_1 représente le paramètre P et varie entre -1 et 1 (correspondant à des courants d'étincelage de 8 à 64 A).

Effets des paramètres	Rendement	
	Electrode	Pièce
a_1/a_{234}	30%	55%
a_2/a_{134}	20%	13%
a_3/a_{124}	10%	0%
a_4/a_{123}	5%	10%
a_{12}/a_{34}	20%	13%
a_{13}/a_{24}	11%	0%
a_{23}/a_{14}	5%	10%

Tableau 8 : Les effets des paramètres sur les rendements exprimés en pourcent : a_1 = paramètre P, a_2 = paramètre A, a_3 = paramètre V, a_4 = paramètre INV.

Lorsque P est au minimum le rendement mesuré se trouve entre 17 et 60 mg/h (tableau 7). On reste assez proche de notre modèle qui donne une valeur de 29.75 mg/h. Lorsque P est au maximum, le modèle prévoit un rendement de 3307.5 mg/h, ce qui est assez proche

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

des résultats des régimes E006 et E008 (3428 mg/h et 3045 mg/h), mais pas des régimes E005 (6342mg/h) et E007 (415 mg/h). Cela indique que le modèle est bruité, mais il est clair que le paramètre d'ampérage (P) joue un rôle essentiel comparé aux autres.

Observations au MEB :

Les observations effectuées au MEB sur le « patch gros » sont présentées ci-dessous pour les différents régimes. Pour chaque régime, deux grossissements (2000 et 10'000 fois) sont comparés. Aucune image obtenue sur le « patch fin » n'est présentée, car elles n'apportent pas d'élément supplémentaire.

E001:

Cet échantillon présente une grande quantité de particules visibles et propres. Il n'y a pas beaucoup de gros agglomérats qui empêchent l'observation des particules et qui les piègent. Des particules de 200 nm à 10 microns ont été observées (Fig.23).

Morphologie de la poudre : type « rugueux » = 3, type « fragile » = 2 et visibilité = 4.

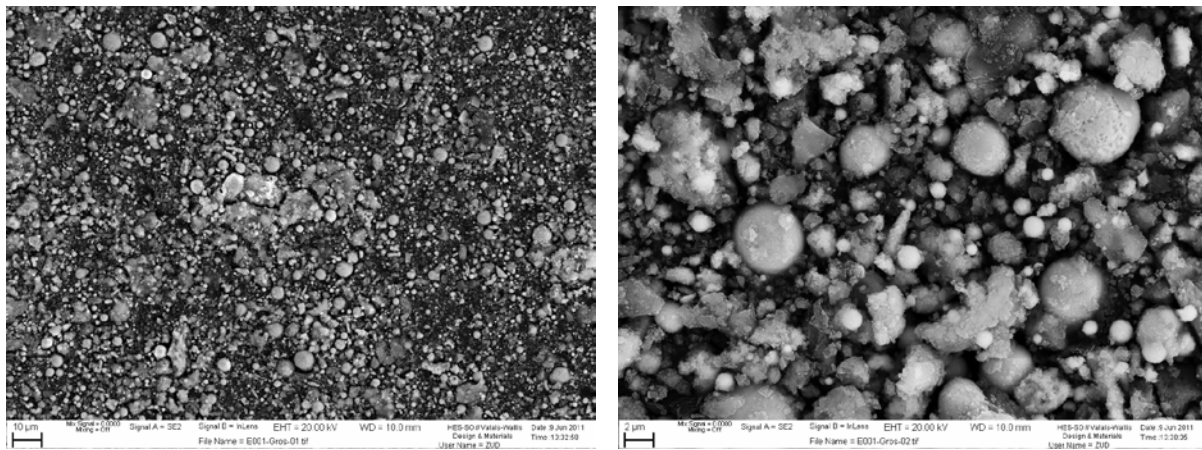


Fig. 23 : La poudre obtenue avec le régime E001.

E002 :

Présence élevée d'agglomérats, mais on constate quand même beaucoup de particules de 1 à 10 microns. Quelques-unes sont inférieures au micron, mais peu sont visibles car elles sont cachées par les gros agglomérats (Fig. 24).

Morphologie de la poudre : type « rugueux » = 2, type « fragile » = 4 et visibilité = 2.

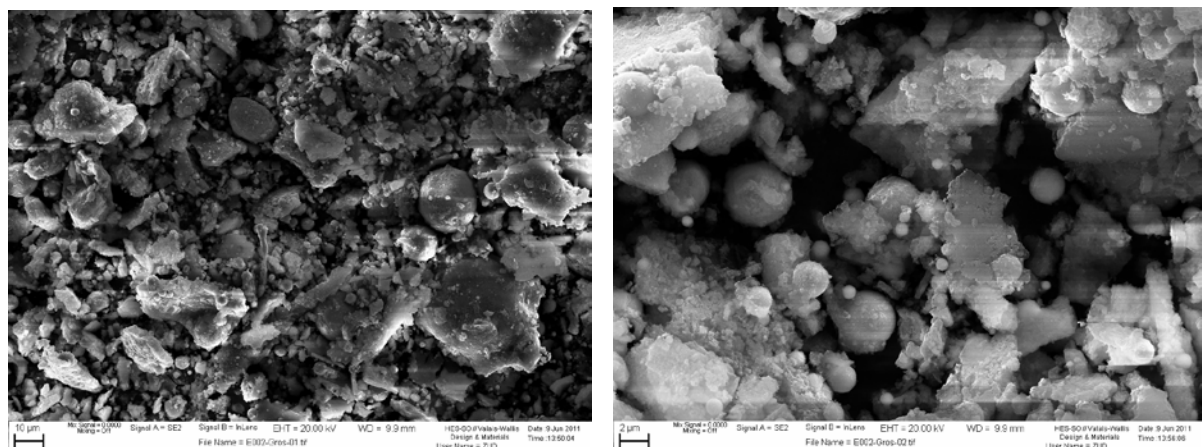


Fig. 24 : La poudre obtenue avec le régime E002.

E003 :

Il y a une présence très faible de particules; on en observe quelques-unes d'environ 1 μm . Les agglomérats sont imposants et ils sont du type « fragile » (Fig. 25).

Morphologie de la poudre : type « rugueux » = 1, type « fragile » = 5 et visibilité = 1.

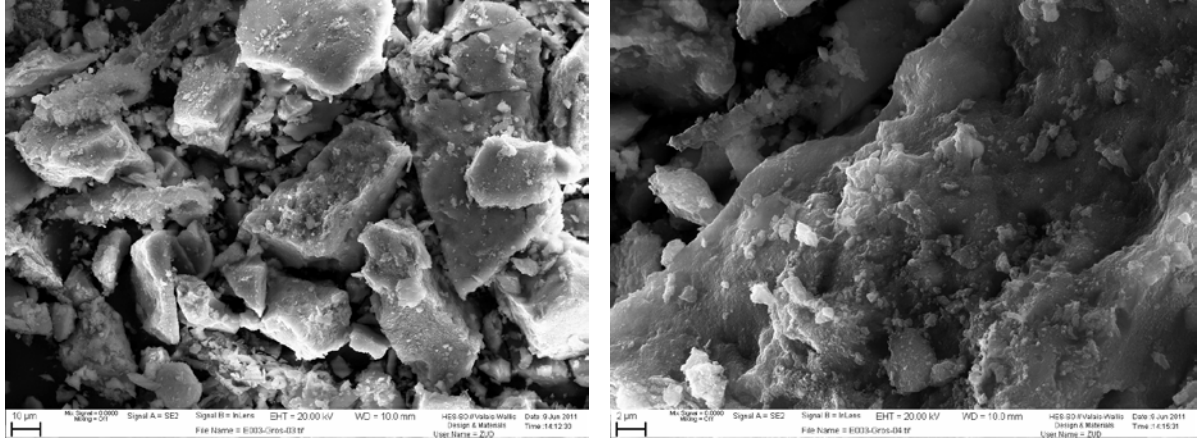


Fig. 25 : La poudre obtenue avec le régime E003.

E004:

Ce régime est fortement pollué par la création d'agglomérats type « fragile ». Aucune particule sphérique ne peut être observée (Fig.26). Aucune image avec un plus grand grossissement n'a été effectuée car elle ne fournirait aucune information utile.

Morphologie de la poudre : type « rugueux » = 1, type « fragile » = 5 et visibilité = 1.

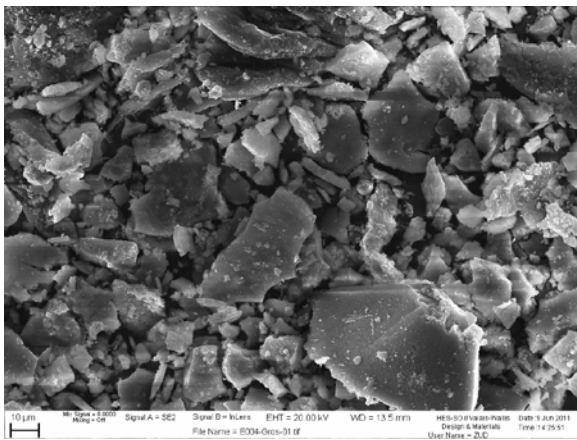


Fig. 26 : La poudre obtenue avec le régime E004.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

E005 :

La visibilité des particules sphériques est faible. Les agglomérats du type « rugueux » rendent l'observation difficile et certaines particules sont recouvertes de cristaux. Les quelques particules visibles font 2 à 4 μm et certaines inférieures à 1 μm (Fig.27).

Morphologie de la poudre : type « rugueux » = 5, type « fragile » = 1 et visibilité = 2.

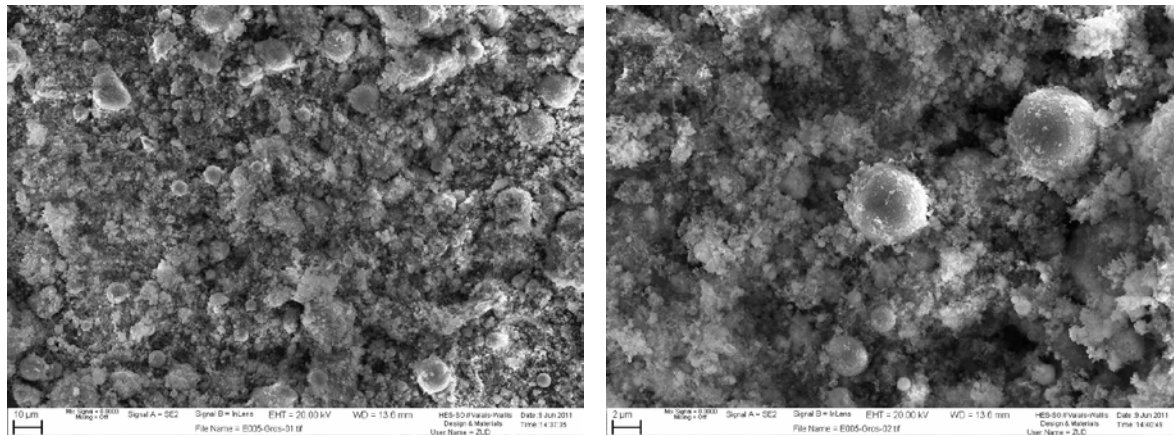


Fig. 27 : La poudre obtenue avec le régime E005.

E006 :

Présence de quelques particules allant de 200 nm à 10 μm qui sont peu visibles et piégées dans de gros agglomérats (Fig. 28) recouverts de cristaux.

Morphologie de la poudre : type « rugueux » = 3, type « fragile » = 3 et visibilité = 2.

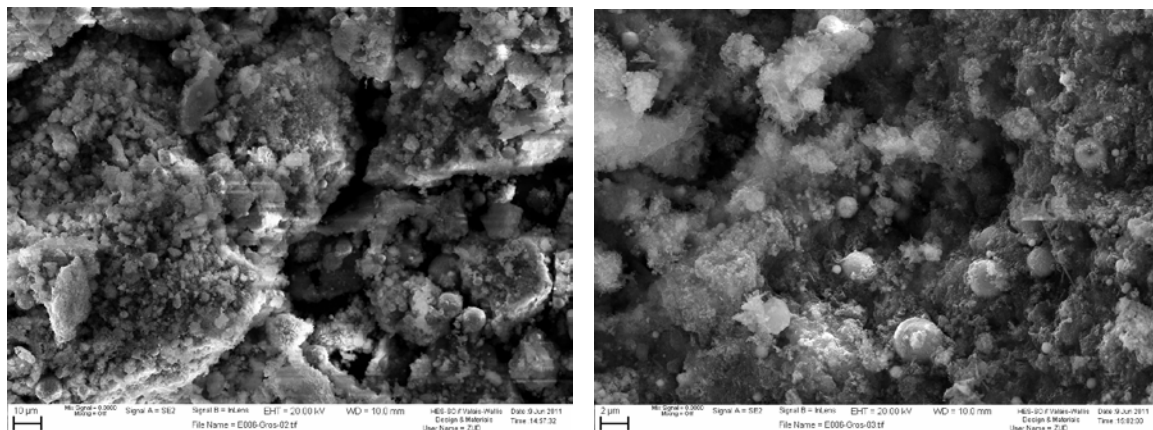


Fig. 28 : La poudre obtenue avec le régime E006.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

E007 :

Des grosses particules sphériques de 4 à 20 μm sont visibles. On constate aussi à la surface des agglomérats des particules de 500 nm à 3 μm (Fig.29).

Morphologie de la poudre : type « rugueux » = 2, type « fragile » = 4 et visibilité = 3.

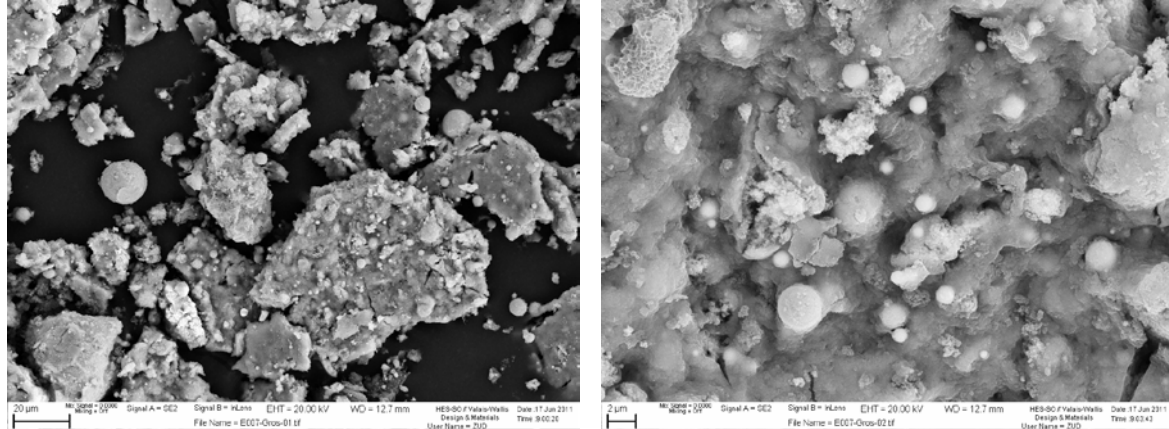


Fig. 29 : La poudre obtenue avec le régime E007.

E008 :

Avec ce régime, les agglomérats sont plus petits et permettent ainsi une meilleure visibilité des particules. Les plus petites observées sur ces échantillons sont de 200 nm (Fig.30).

Morphologie de la poudre : type « rugueux » = 4, type « fragile » = 2 et visibilité = 4.

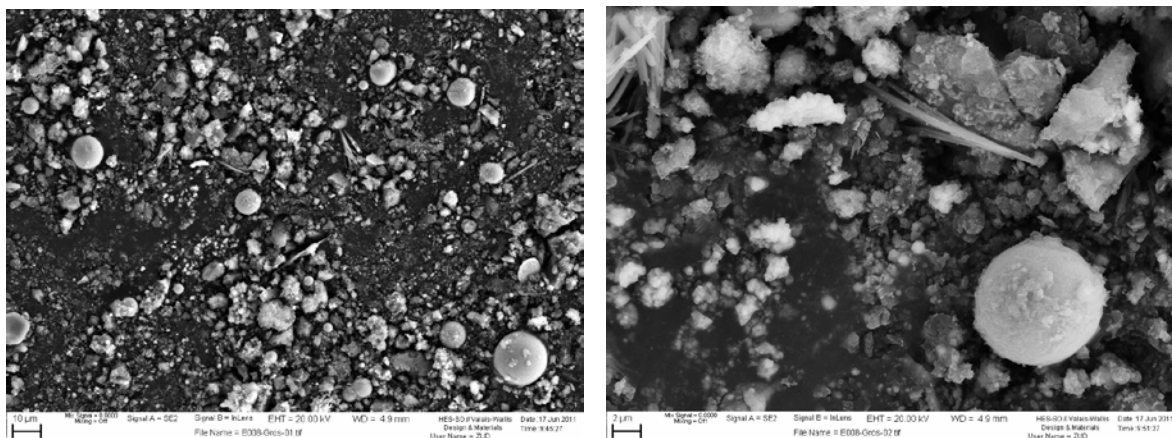


Fig. 30 : La poudre obtenue avec le régime E008.

Les agglomérats observés sur les images obtenues par le MEB sont en plus grande quantité que les particules sphériques. Ceci réduit fortement la visibilité des particules et rend ainsi impossible d'établir une distribution de taille pour les régimes. La formation des ces agglomérats n'est pas comprise. Il s'agit probablement d'oxydes qui se créent pendant l'usinage. L'électroérosion se déroulant dans un diélectrique eau, on s'attendait à obtenir des particules oxydées mais pas à ce type de formation. On constate aussi la présence de particules piégées dans les agglomérats. La figure 31 présente des particules prises dans des agglomérats du type « fragile », comme c'est le cas avec les régimes E003 ou E009. Sur la figure 32, on peut voir un cas particulier d'une particule du régime E006 qui est recouverte de cristaux.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

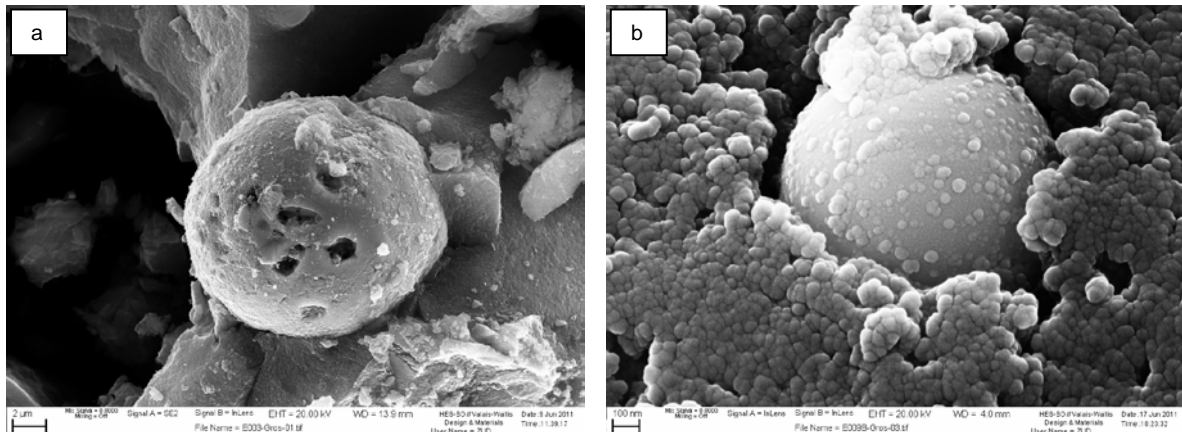


Fig. 31 : a) Particule sphérique de 13 µm piégée dans l'agglomérat (régime E003). b) particule sphérique d'1 µm piégée dans un agglomérat (régime E009B).

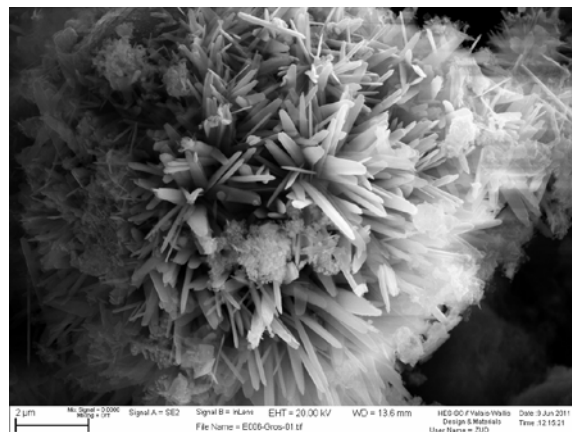


Fig. 32 : Particule sphérique sur un agglomérat recouverte de cristaux (régime E006).

Afin d'essayer de casser ces agglomérats, un broyage mécanique est testé sur la poudre du régime E005. La poudre est mise dans un pot avec des billes de 3 mm en acier, le tout est monté dans un Turbula (TC2) pendant 3 heures. Sur la figure 33 b, on constate que le broyage mécanique n'a pas cassé les agglomérats. Si on avait réussi à les casser, il aurait encore fallu pouvoir les séparer des particules. Le broyage mécanique ne sera donc pas effectué sur les autres échantillons car il n'améliore ni l'observation ni la récupération potentielle des particules.

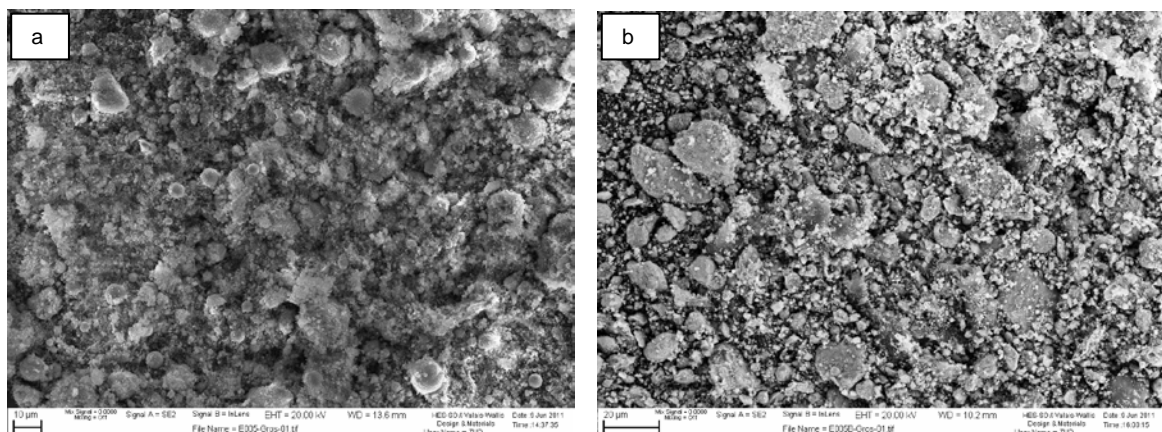


Fig. 33 : a) La poudre obtenue avec le régime E005. b) La poudre obtenue avec le régime E005 après un broyage mécanique de 3 heures.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

Sur la figure 34 se trouvent les deux régimes (E009 A et B) ayant les mêmes paramètres afin d'observer la répétabilité de la machine. Dans les deux cas il y a la présence du même type d'agglomérats avec des particules piégées. La différence de densité de poudre est peut être due aux différentes zones où ont été prélevées les poudres dans les coupelles. Avec les deux régimes on obtient des particules de 1 à 12 μm avec la présence de quelques particules micrométriques.

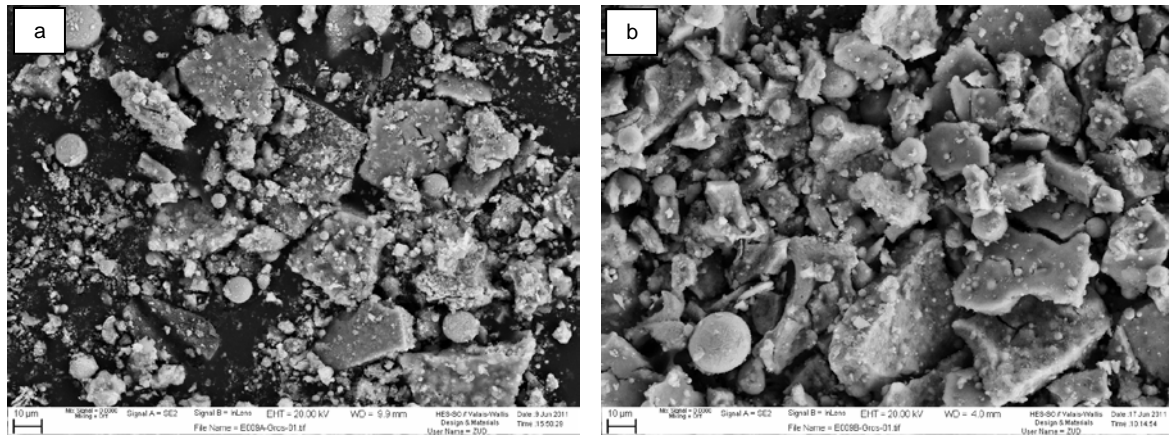


Fig. 34 : a) La poudre obtenue avec le régime E009A, b) La poudre obtenue avec le régime E009B.

Classification :

L'analyse du plan d'expériences permet de mettre en évidence l'influence des divers paramètres sur les critères morphologiques (tableau 9). En ce qui concerne le critère de visibilité (V_i) qui décrit la présence de particules individuelles, l'alias a_{12}/a_{34} sort nettement du lot. On évalue qu'il s'agit certainement de l'effet d'interactions du premier ordre a_{12} qui est à prendre en compte car l'effet principal a_1 a plus d'importance que a_3 et a_4 . Un modèle établi avec l'effet a_{12} donne l'équation suivante :

$$V_i = 2.375 + 0.875 * x_1 * x_2$$

où x_1 représente le paramètre P et x_2 le paramètre A ; tous deux varient entre -1 et 1 (correspondant à des courants d'étincelage de 8 à 64 A et à des durées d'étincelle de 50 à 3200 μs).

Pour que la visibilité soit idéale, il faut donc selon le modèle, que le courant et la durée du pulse soient en même temps au maximum ou au minimum.

Effets des paramètres	Visibilité	« Fragile »	« Rugueux »
a_1/a_{234}	11%	29%	44%
a_2/a_{134}	1%	29%	23%
a_3/a_{124}	1%	3%	1%
a_4/a_{123}	1%	3%	8%
a_{12}/a_{34}	62%	3%	1%
a_{13}/a_{24}	11%	3%	1%
a_{23}/a_{14}	11%	29%	23%

Tableau 9 : Les effets des paramètres en pourcent de la morphologie de la poudre : a_1 = paramètre P, a_2 = paramètre A, a_3 = paramètre V, a_4 = paramètre INV.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

Pour les types d'agglomérats, les trois effets qui dominent sont : a_1/a_{234} , a_2/a_{134} et a_{23}/a_{14} . Un modèle est établi pour les deux types avec les effets principaux a_1 , a_2 et l'effet d'interaction du premier ordre a_{14} . Il s'agit probablement de l'effet a_{14} qui joue un rôle dominant sur l'effet a_{23} car on constate en général que l'ampérage (x_1) est important et le voltage est (x_3) moins important.

L'équation du modèle pour le type d'agglomérats « fragile » et pour le type d'agglomérats « rugueux » donne :

$$F = 3.25 - 0.75 * x_1 + 0.75 * x_2 - 0.75 * x_1 * x_4$$

$$R = 2.625 - 0.875 * x_1 + 0.625 * x_2 - 0.625 * x_1 * x_4$$

où x_1 représente le paramètre P et x_2 , le paramètre A et x_4 le paramètre INV; ils varient entre -1 et 1 (correspondant à des courant d'étincelage de 8 à 64 A, à des durées d'étincelle de 50 à 3200 μ s et à l'inversion de la polarité ou pas).

Si l'on désire que le régime ait le moins possible d'agglomérats de type « fragile » ; il faut que les paramètres P (x_1) et INV (x_4) soient à 1 et A (x_2) soit à « -1 ». Cela correspond au régime E005 et on remarque sur la figure 26 qu'il n'y a pas de ce type d'agglomérat sur cet échantillon.

Si on veut obtenir un régime qui a des agglomérats du type « rugueux » ; il faut que le critère soit le plus proche de 5. Ce qui donne un ampérage (x_1) et la polarité (x_4) à 1 et la durée d'étincelle (x_2) à -1. Le régime E005 correspond à ces valeurs de paramètres et on constate sur la figure 26 que cet échantillon présente bien un aspect d'agglomérats du type rugueux.

Dans le cas des régimes E007 et E008 (Fig.29 et 30), la morphologie est toutefois fortement différente bien que P et A soient dans les deux cas au maximum. Le voltage et l'inversion de la polarité jouent donc également un rôle mais cela n'a pu être expliqué. Une analyse par diffraction de rayons x de ces deux échantillons a été effectuée dans l'idée que la différence de morphologie soit due à des composés différents qui pourraient ainsi être mis en évidence (Fig.35). Cette analyse n'a toutefois pas fournie d'éléments concluants. On observe en proportion variable pour les deux échantillons de l'austénite ($Fe_{15}C$) et vraisemblablement du fer (Fe), des oxydes de fer (Fe_3O_4), de l'hydroxyde de fer ($FeOOH$) et du silicate de manganèse (Mn_3Si) provenant du CK 45. De manière surprenante, on ne trouve pas de cuivre dans les deux analyses, contrairement aux résultats obtenus dans le travail de semestre. Ceci est autant plus étonnant car le régime E007 a une usure de l'électrode trois fois supérieure à l'usure de la pièce et on s'attendrait donc à trouver une forte présence de cuivre.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

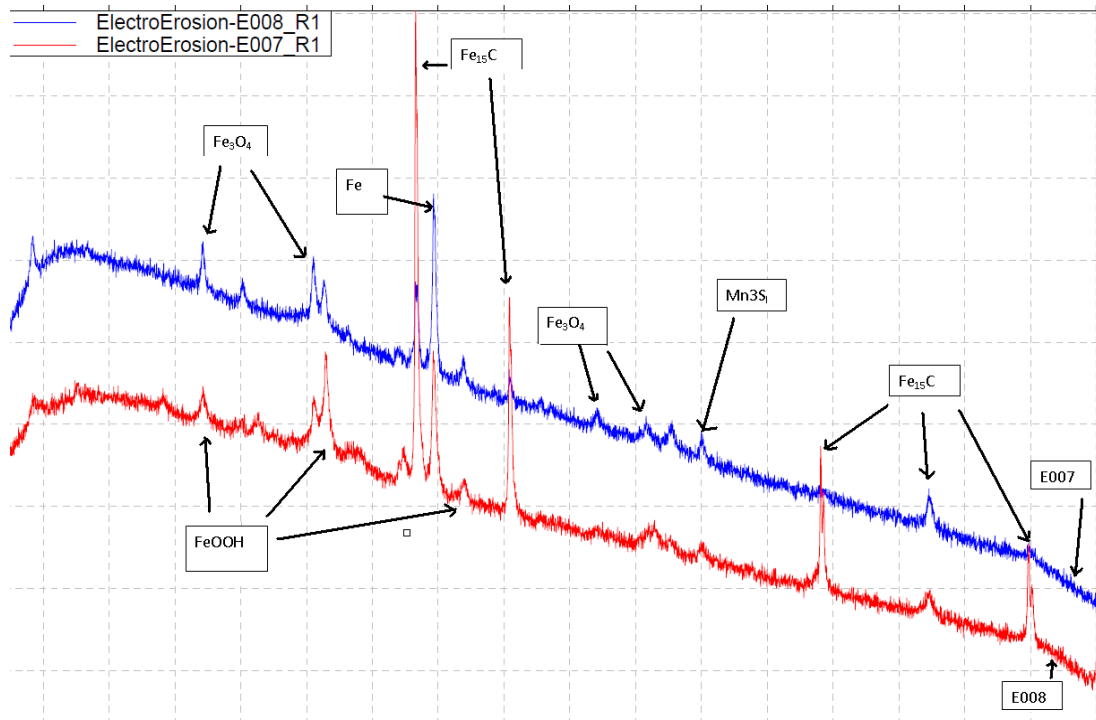


Fig. 35 : Les deux spectres comparatifs d'analyse par diffraction de rayon x des régimes E007 et E008.

4.2 Azote liquide

Essais préliminaires :

Des essais sont effectués afin de déterminer s'il est possible de produire des étincelles dans de l'azote liquide. Tout d'abord, un régime est établi avec les valeurs des paramètres élevées : E010 = P(12), A(12), V(2), INV(0). Une fois l'opération lancée, on a pu constater la formation d'étincelles. L'usinage s'est déroulé pendant 30 minutes ; il est nécessaire de réapprovisionner le bac en azote liquide durant l'essai. La poudre prélevée est présentée à la figure 36. Un second usinage est effectué avec les mêmes paramètres (E011 = P(12), A(12), V(2), INV(0)). Afin de minimiser l'oxydation des particules après évaporation de l'azote liquide, de l'argon est introduit dans le bac pendant l'évaporation, et de l'éthanol (plus pur que l'alcool isopropylique utilisé précédemment) est utilisé pour récupérer les particules (Fig.37).

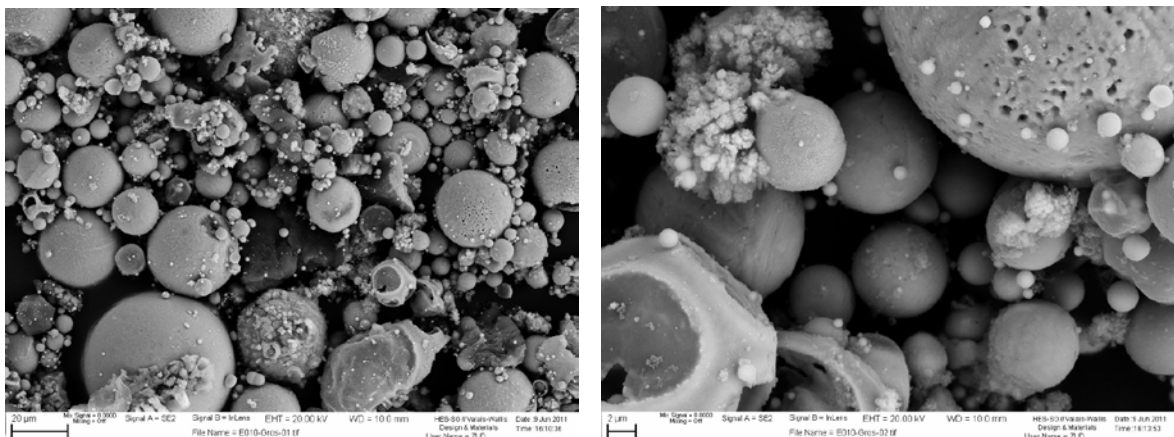


Fig. 36 : La poudre obtenue dans l'azote liquide avec le régime E010 et évaporation à l'air ambiante.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

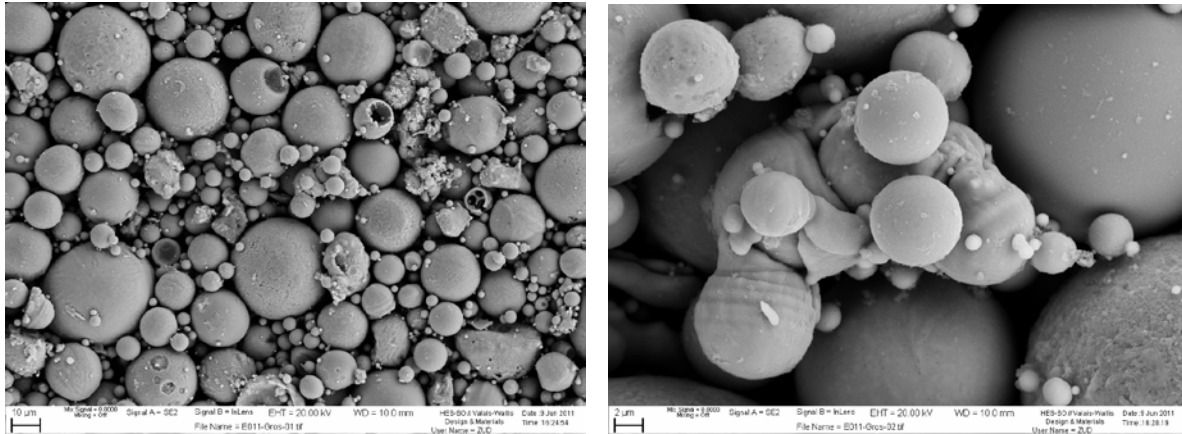


Fig. 37: La poudre obtenue dans l'azote liquide avec le régime E011 et évaporation sous argon et récupération à l'éthanol.

En comparaison avec les poudres observées après les usinages effectués dans l'eau dé-ionisée, celles obtenues dans l'azote montrent des particules sphériques sans agglomérat non désirés. L'échantillon (E011) protégé sous argon (Fig.37) présente un meilleur aspect que l'échantillon évaporé à l'air et récupéré à l'alcool isopropylique.

Il a donc été décidé de suivre ce protocole pour tous les échantillons usinés dans l'azote liquide.

Les rendements :

Les rendements mesurés en cours d'usinage sont présentés au tableau 10. On trouve des rendements nettement inférieurs à ceux obtenus dans l'eau dé-ionisée. En ce qui concerne l'électrode, de l'acier s'y dépose pendant l'usinage ce qui augmente son poids et fausse les mesures (Fig.38). Les premiers régimes sont tellement faibles que la perte de matière est inférieure à 10 mg et ne peut pas être mesurée. Les régimes effectués deux fois avec les mêmes valeurs des paramètres (E020) ont obtenus un rendement identique. La répétabilité de la machine concernant les rendements est donc bonne. Dans l'eau dé-ionisée le meilleur rendement est obtenu avec le régime E005 (même paramètre que E016), ce qui n'est pas le cas dans l'azote liquide. Le meilleur rendement dans l'azote est, comme on peut s'y attendre, le régime E018 et E019 là où les paramètres d'ampérage et de durée d'étincelles sont les plus élevés.

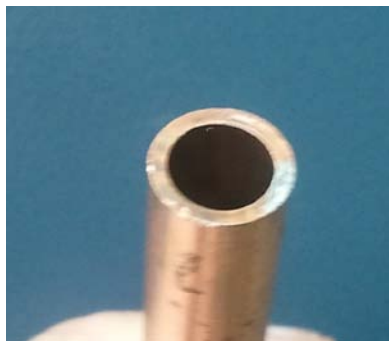


Fig. 38 : Le bout de l'électrode après un usinage effectué dans l'azote liquide.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

Régime	P	A	V	INV	Rendement [mg/h]		Total
					Electrode	Pièce	
E012	7	7	2	0	1.5	0	1.5
E013	7	7	5	1	0	0	0
E014	7	13	2	1	0	0	0
E015	7	13	5	0	0	0	0
E016	13	7	2	1	0	20	20
E017	13	7	5	0	2	20	22
E018	13	13	2	0	22.5	55	77.5
E019	13	13	5	1	0	60	60
E020	10	10	2	0	6	20	26
E020	10	10	2	0	4.5	20	24.5

Tableau 10 : Les valeurs des paramètres et les rendements pour chaque régime effectué dans l'azote liquide.

Sur la figure 39 se trouvent les pièces après usinage de chaque régime. On peut observer le peu de matière enlevée pour les quatre premiers régimes ; ceci après des usinages de 1 à 2 heures. On constate sur le régime E018 un enlèvement de matière plus important avec une durée de 120 minutes. Les pièces des derniers régimes présentent un aspect de brûlé sur le tour de l'empreinte laissée par l'électrode.



Fig. 39 : Les pièces après usinage par électroérosion dans l'azote liquide : a) Régime E012 après 120 minutes, b) Régime E013 après 105 minutes, c) Régime E014 après 75 minutes, d) Régime E015 après 60 minutes, e) Régime E016 après 30 minutes, f) Régime E017 après 60 minutes, g) Régime E018 après 120 minutes, h) Régime E019 après 30 minutes, i) Les deux régimes E020 après 120 minutes.

L'analyse du plan d'expériences permet de mettre en évidence l'influence des divers paramètres sur les rendements (tableau 11). Vu la faible perte de matière sur l'électrode aucune information ne peut être tirée du plan d'expériences. Pour les rendements sur la pièce usinée, on constate par contre clairement comme dans l'eau l'importance des effets a_1/a_{234} , a_2/a_{134} et a_{12}/a_{34} . Un modèle peut être établi avec l'effet principal des paramètres P (x_1), A (x_2) et de l'effet des interactions du premier ordre de ces deux paramètres.

$$\eta_{P, LN2} = 19.375 + 19.375 * x_1 + 9.375 * x_2 + 9.375 * x_1 * x_2$$

Ce modèle fonctionne bien ; lorsque P et A sont au maximum (1) on obtient un rendement de 57.5 mg/h. Les résultats obtenus (tableau 10) donnent un rendement de 55 et de 60 mg/h lorsque c'est deux paramètres sont à 1. Quand le paramètre P est à 1 et le A à -1 on obtient un rendement de 20 mg/h et avec l'équation 5 un rendement de 20 mg/h. Les paramètres V et INV ont donc comme pour le diélectrique eau un effet très faible sur le rendement de la pièce dans l'azote liquide.

Effets des paramètres	Rendement	
	Electrode	Pièce
a_1/a_{234}	15%	68%
a_2/a_{134}	11%	16%
a_3/a_{124}	14%	0%
a_4/a_{123}	20%	0%
a_{12}/a_{34}	14%	16%
a_{13}/a_{24}	11%	0%
a_{23}/a_{14}	15%	0%

Tableau 11 : Les effets des paramètres sur les rendements exprimés en pourcent : a_1 = effet principal de P, a_2 = effet principal de A, a_3 = effet principal de V, a_4 = effet principal de INV.

Observations au MEB :

Les images suivantes sont obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage. Elles ont été prises sur le « patch gros » ; deux images par régime avec deux grossissements différents. Dans ces cas aussi, aucune image obtenue sur le « patch fin » n'est présentée, car elles n'apportent pas d'élément supplémentaire.

E012 :

On observe une faible présence de particules ; ce qui confirme les faibles rendements des premiers régimes. Les particules ont des diamètres allant de 150 nm à 20 μ m et quelques-unes jusqu'à 100 μ m.

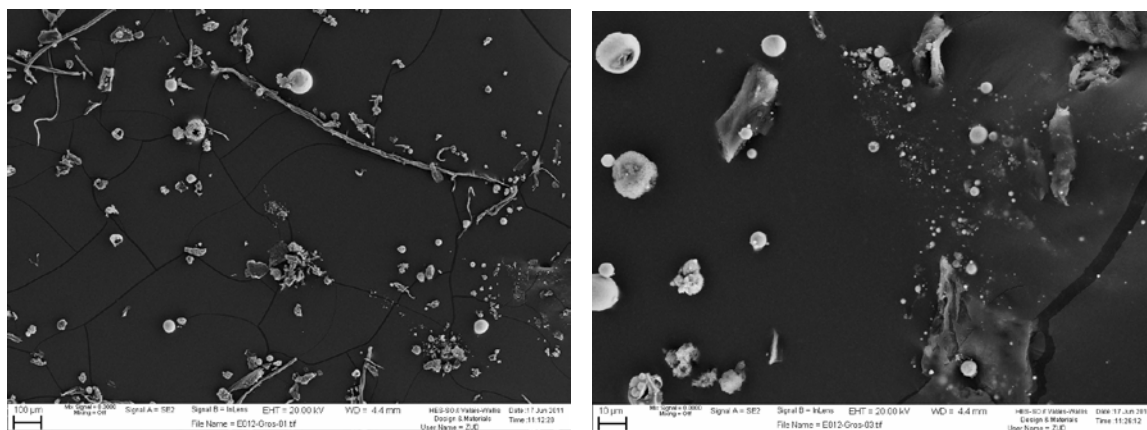


Fig. 40 : La poudre obtenue avec le régime E012.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

E013 :

Ce régime présente encore moins de particules que le précédent, il y a plus d'éléments non désirés (filaments, poussières). Le peu de particules observées vont de 500 nm à 40 μm .

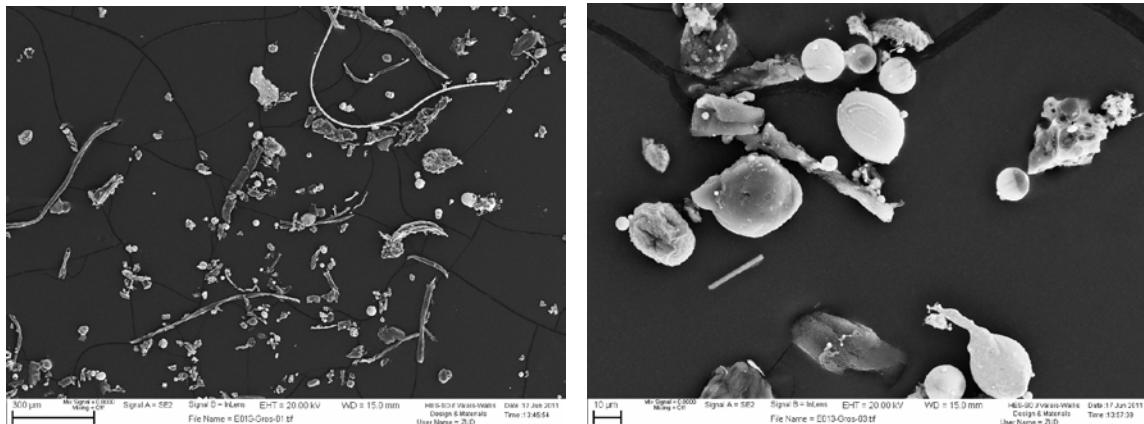


Fig. 41 : La poudre obtenue avec le régime E013.

E014 :

On constate une présence correcte de particules, comparée à ce qu'on pouvait s'attendre par rapport au rendement obtenu. Les grosses particules ont un diamètre d'environ 20 μm , les moyennes de 3 à 10 μm et des petites de 250 nm.

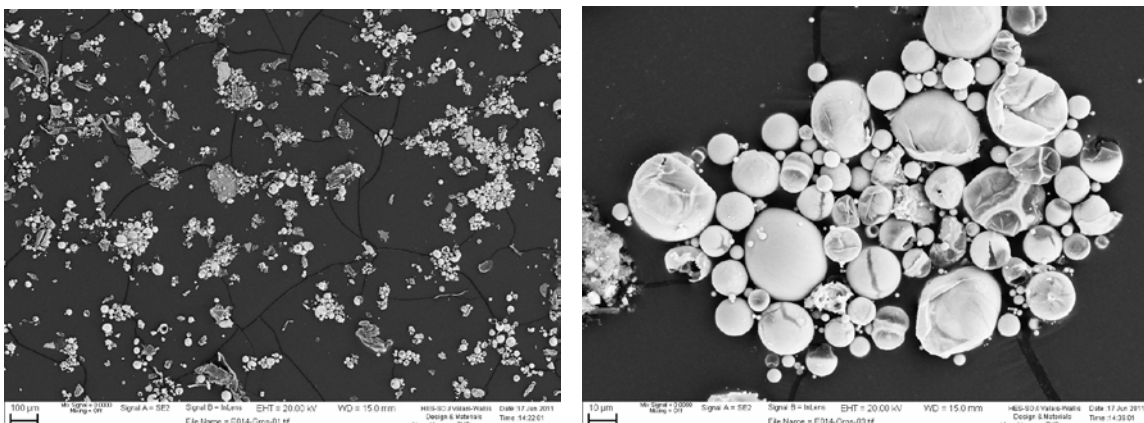


Fig. 42 : La poudre obtenue avec le régime E014.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

E015 :

Avec ce régime, on obtient une quantité de poudre plus faible que le régime E014. De manière générale, la taille des particules est identique. Les plus petites font environ 200 nm.

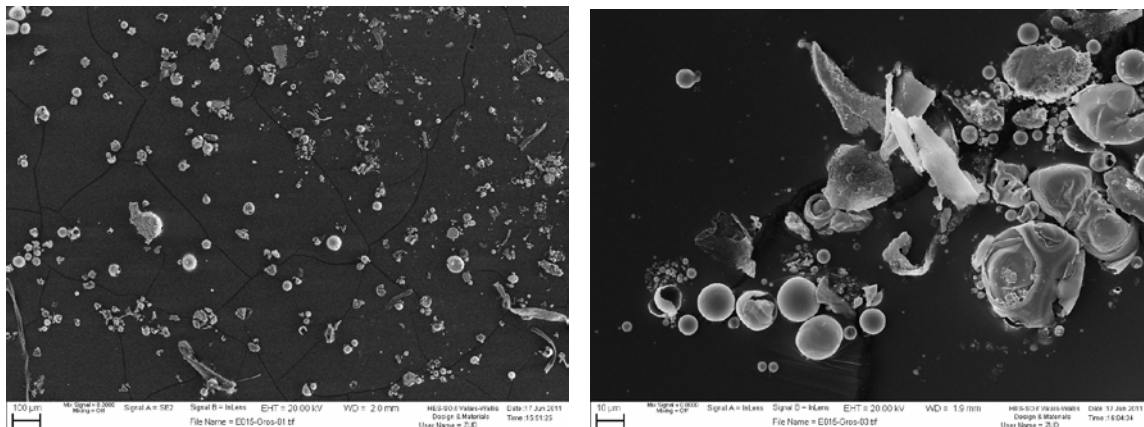


Fig. 43 : La poudre obtenue avec le régime E015

E016 :

Ce régime ressemble au E013, avec une faible présence de particules.

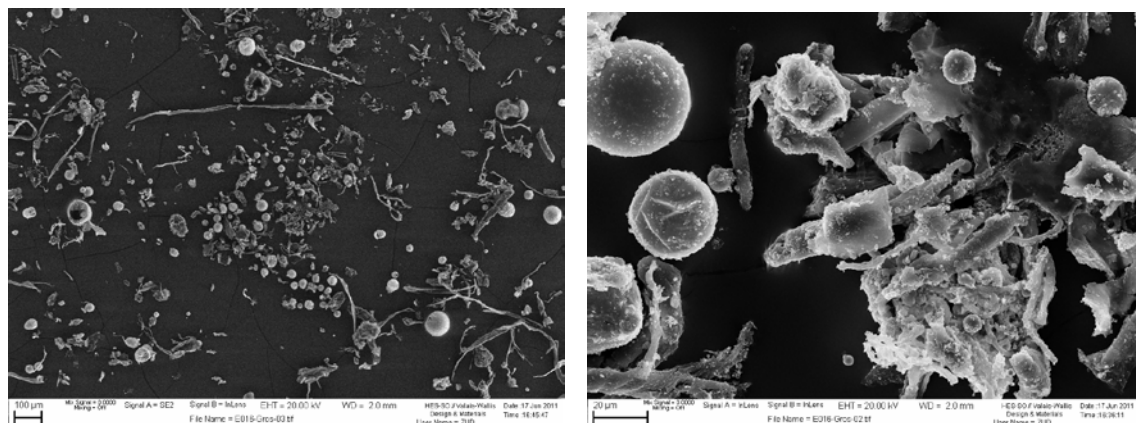


Fig. 44 : La poudre obtenue avec le régime E016.

E017 :

On observe une présence régulière de particules dont les tailles correspondent aux autres régimes.

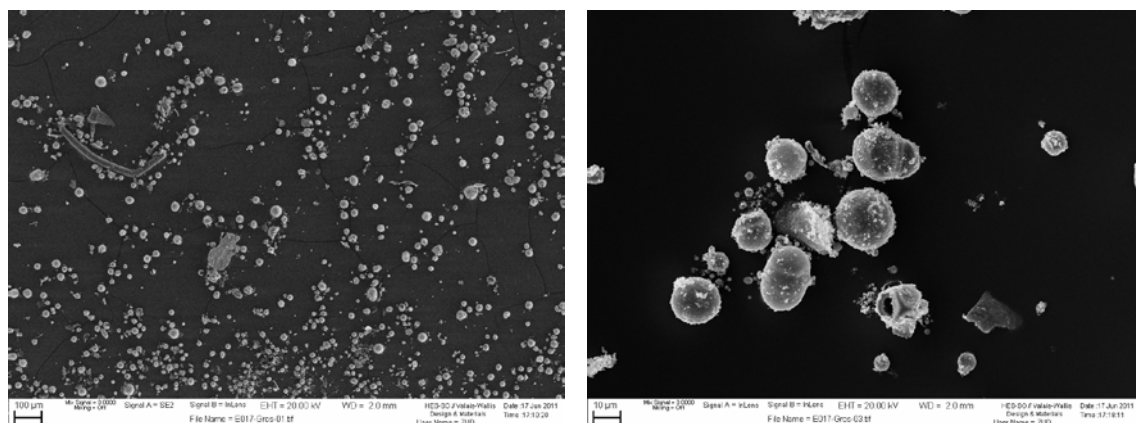


Fig. 45 : La poudre obtenue avec le régime E017.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

E018 :

Cet échantillon présente une grande quantité de particules. Cela montre bien le meilleur rendement de ce régime ; mais il faut aussi tenir compte qu'avec ce régime l'usinage a été effectué pendant 120 minutes ce qui n'est pas le cas de tous les régimes. La durée d'usinage est élevée dans l'espoir d'obtenir assez de poudre afin d'effectuer une analyse par diffraction laser.

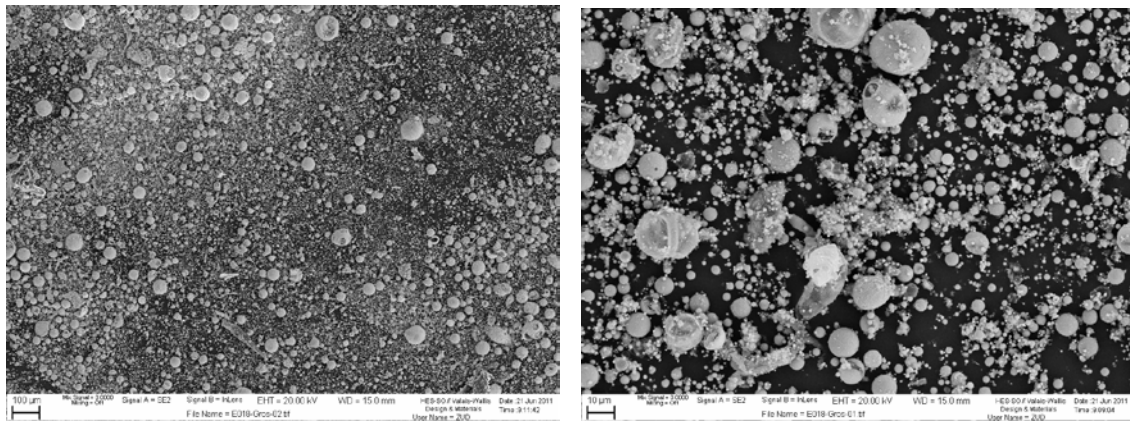


Fig. 46 : La poudre obtenue avec le régime E018.

E019 :

On observe une bonne présence de particules. Ils y en a moins que le précédent régime ; cela est dû que la durée d'usinage de ce régime est de seulement 30 minutes à cause des délais qui devaient être respecté.

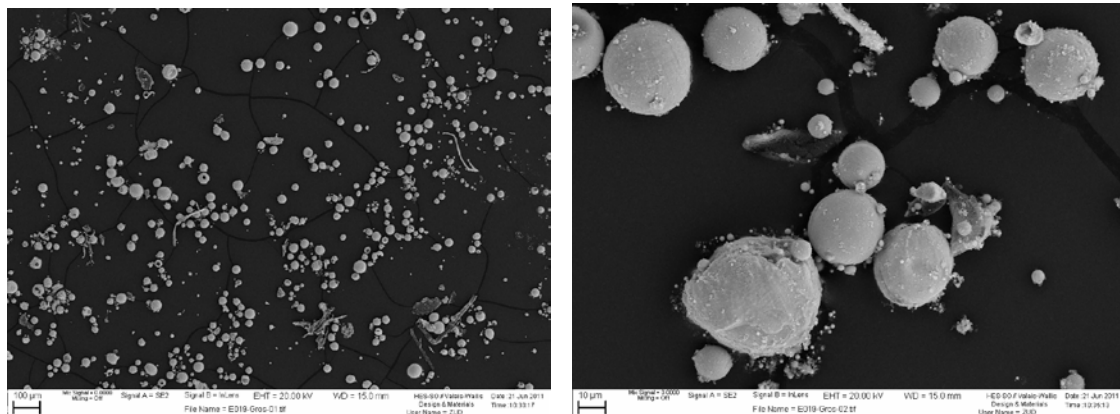


Fig. 47 : La poudre obtenue avec le régime E019.

On observe sur les échantillons des filaments polluant la zone d'observation et ceci surtout ceux avec faible rendement. Ils proviennent certainement du nettoyage effectué avec du papier entre chaque usinage. Mais ils sont en faible quantité et ils ne dérangent pas l'observation. La différence de quantité de poudre entre chaque échantillon vient du fait que chaque régime a un rendement différent et que les temps d'usinage ne sont pas partout identiques. Sur tous les échantillons on trouve des tailles identiques de particules. Quelques-unes font 100 μm , les plus grosses en grande quantité 10 à 20 μm , les moyennes entre 2 et 10 μm et les plus petites de 150 nm à 1 μm .

Les figures 48 et 49 correspondent aux deux usinages effectués avec le même régime E020 afin de vérifier la répétabilité de la machine. Le rendement pour les deux régimes sont identiques (20mg/h) et la durée d'usinage est aussi la même. Il devrait y avoir la même

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

quantité de poudre sur les deux échantillons. Mais cela est difficile à déterminer car lorsque l'on « patch » la poudre on ne peut pas garantir que l'on prenne une même quantité de poudre. Si l'on observe les deux échantillons avec les images du MEB ; on constate qu'ils présentent un même aspect. Sur le deuxième échantillon, la poudre est plus concentrée dans le bord du patch. Sur le premier (Fig. 48), la poudre est répartie sur une plus grande surface du patch. Ce qui nous laisserait croire que sur les images à plus grand grossissement il y a beaucoup plus de particules avec l'autre régime. Dans le tableau 12, se trouve les résultats des pourcentages des catégories de tailles de particules. Les deux régimes (Fig. 48 et 49) présentent les mêmes pourcentages. La précision de comptage n'est pas excellente, surtout pour les petites particules, c'est pourquoi on trouve une légère différence. Cela nous laisse penser que la répétabilité de la machine est bonne.

- < 1 μm : 53 à 54 %
- 1 à 5 μm : 37 à 39 %
- 5 à 15 μm : 6 à 7 %
- > 15 μm : 1 à 3 %

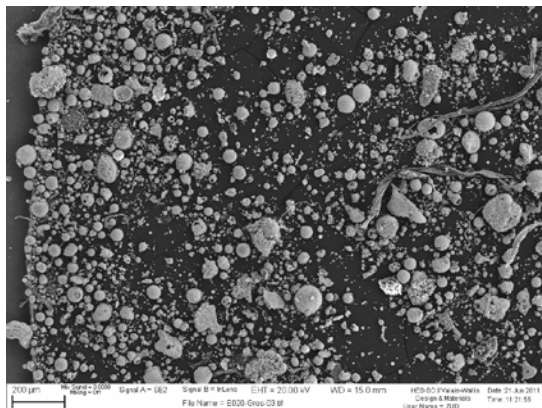


Fig. 48 : La poudre obtenue avec le régime E020.

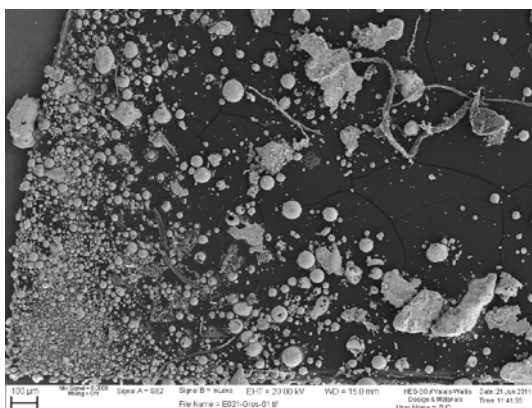
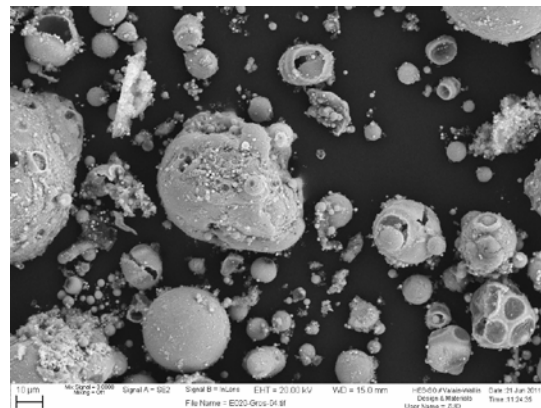
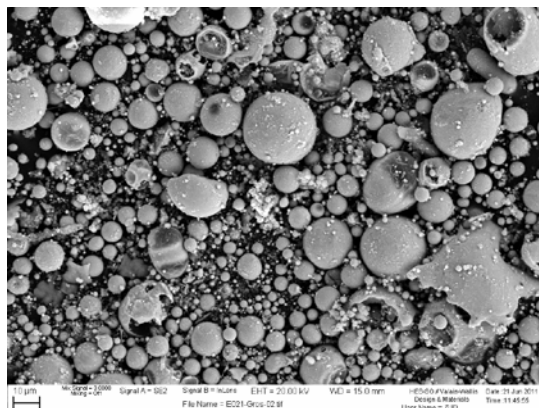


Fig. 49 : La poudre obtenue avec le régime E020, deuxième usinage.



En observant les petites particules, on a remarqué que certaines étaient incrustées dans le patch, ce qui rend difficile leur observation (Fig.50). Il est donc possible que des particules inférieures à 150 nm ne soient pas visibles et cela fausse le comptage. Cela nous laisse penser que de « patcher » les échantillons dans les coupelles n'est pas une bonne solution ou alors il faudrait utiliser des patches moins mous.

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

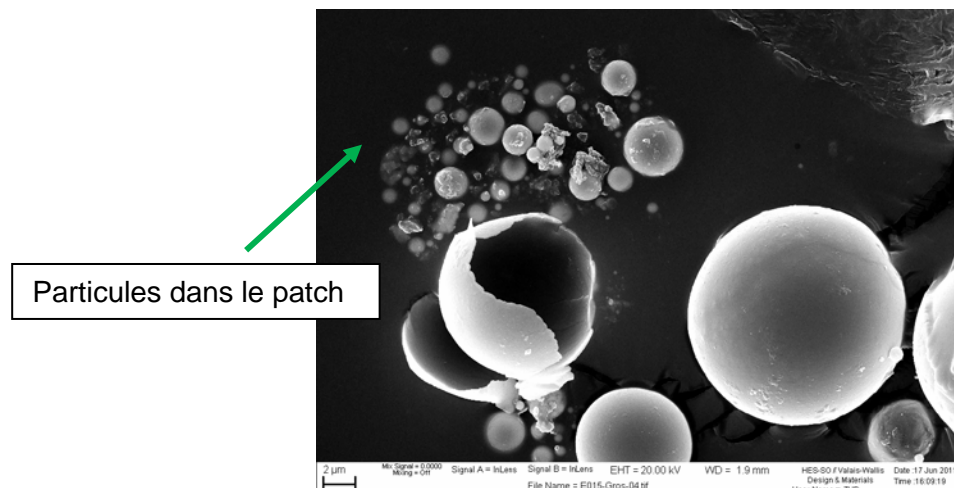


Fig. 50 : Des particules inférieures à 1 μm dans le patch et une particule de 10 μm creuse (régime E015).

Les analyses EDX confirment que les particules sphériques sont essentiellement un alliage entre le fer et cuivre avec un plus grand pourcentage de fer. Il y a aussi la présence de particules qui sont uniquement en fer ou en cuivre. De la pollution d'aluminium et de silicium a été trouvée en faible quantité sur certains échantillons mais pas sous forme de particules sphériques. Leur provenance n'a pas pu être déterminée.

Lors des observations, différents aspects de surface des particules ont été trouvés. Certaines ont une surface lisse, d'autres sont striées montrant la forme des grains (Fig.51 a et c). Comme le montre la figure 42 et 43, beaucoup de particules sphériques ne sont pas entièrement formées et certaines donnent l'impression qu'elles se sont affaissées sur elles-mêmes. On constate que des particules sont creuses avec une fine paroi (Fig. 50 et 51 e et f). Cela se remarque surtout sur les grosses particules à partir de 5 μm et plus. Cela est difficile de déterminer si ce phénomène se rapporte sur toutes les particules. Des particules inférieures à 5 μm qui semblent être creuses n'ont pas été trouvées.

Comptage :

Les pourcentages des catégories de tailles de particules pour chaque régime sont donnés dans le tableau 12. L'analyse du plan d'expériences permet de mettre en évidence l'influence des divers paramètres sur les différentes catégories de taille (tableau 13).

	<1 μm	1-5 μm	5-15 μm	>15 μm
E012	75%	22%	2%	1%
E013	49%	30%	9%	12%
E014	36%	35%	22%	7%
E015	68%	23%	6%	3%
E016	47%	32%	12%	9%
E017	47%	37%	7%	9%
E018	43%	49%	7%	1%
E019	53%	36%	7%	4%
E020	54%	37%	6%	3%
E020	53%	39%	7%	1%

Tableau 12 : Pourcentage des catégories de tailles des particules pour tous les régimes

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

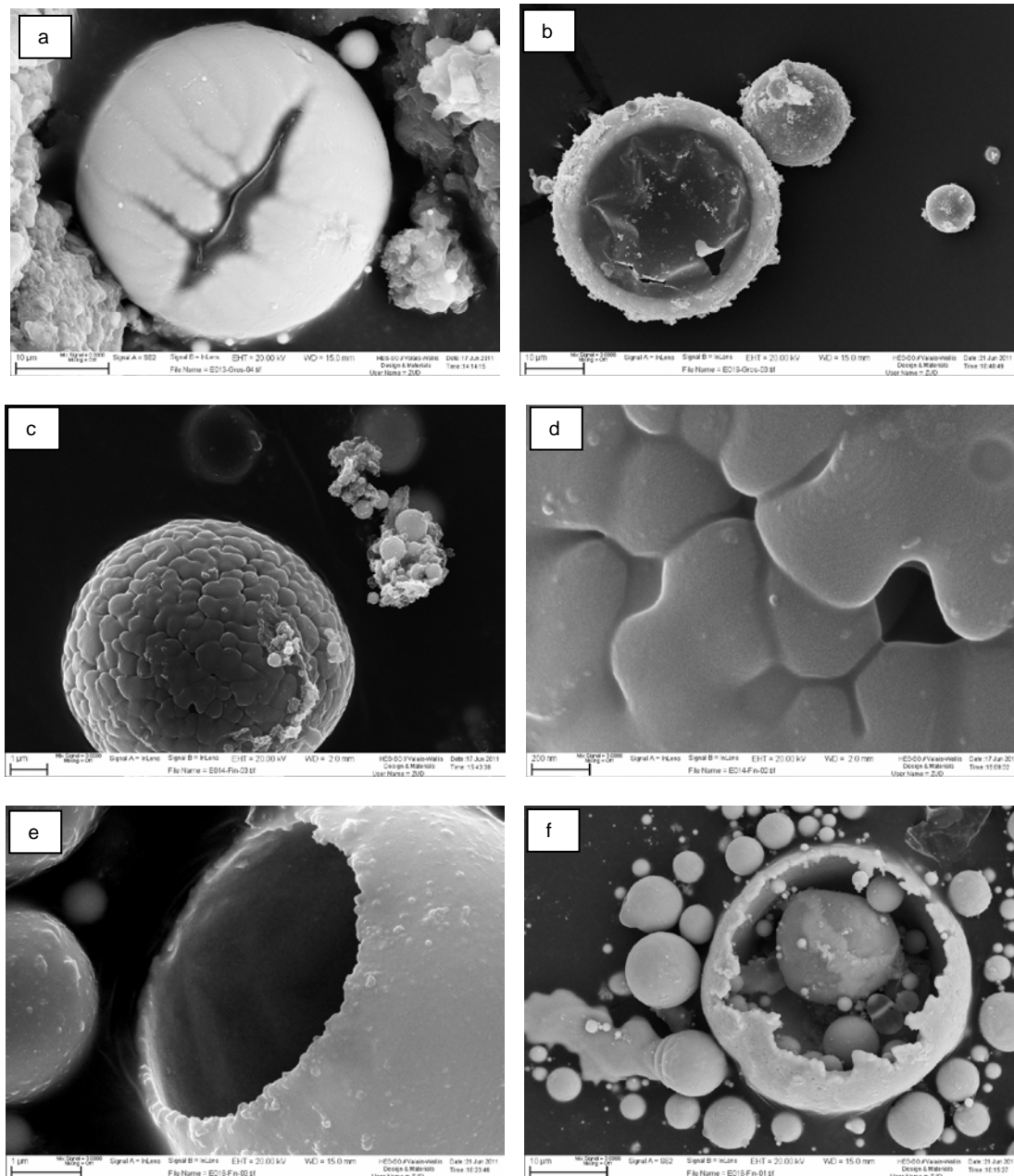


Fig. 51 : Images MEB, a) Particule sphérique de 35 μm avec une fissure (régime E013). b) Particules creuse avec une petite peau d'environ 50 nm sur le dessus (régime E019). c) et d) Structure de grain sur la surface d'une particule sphérique de 8 μm (régime E014). e) Particule creuse avec un morceau de paroi manquante (régime E018). f) Particule sphérique creuse cassée contenant plusieurs petites particules (régime E018).

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

Effets des paramètres	<1µm	1-5 µm	5-15 µm	>15 µm
a_1/a_{234}	15%	47%	2%	0%
a_2/a_{134}	3%	12%	7%	27%
a_3/a_{124}	3%	3%	10%	11%
a_4/a_{123}	24%	0%	40%	34%
a_{12}/a_{34}	5%	2%	24%	11%
a_{13}/a_{24}	0%	0%	1%	2%
a_{23}/a_{14}	49%	35%	16%	15%

Tableau 13 : Les effets des paramètres sur les rendements exprimés en pourcent : a_1 = effet principal de P, a_2 = effet principal de A, a_3 = effet principal de V, a_4 = effet principal de INV.

Seul le modèle pour la catégorie des particules de 1 à 5 µm a pu être déterminé ce qui donne :

$$\emptyset_{1-5 \mu m} = 33 + 5.5 * x_1 - 4.75 * x_1 * x_4$$

Où x_1 représente le paramètre P et x_4 le paramètre INV; ils varient entre -1 et 1 (correspondant à des courants d'étincelage de 8 à 64 A et à l'inversion de la polarité).

En ce qui concerne la catégorie des particules inférieures à 1 µm, on constate que l'ampérage et la polarité jouent le rôle le plus important. Il est difficile de définir des tendances pour les autres catégories ; on constate que la polarité joue un rôle important dans toutes les catégories sauf dans celle de 1 à 5 µm. On remarque aussi que l'ampérage joue un rôle minime dans les deux dernières catégories. Cela voudrait dire qu'avec n'importe quelle valeur de P, le pourcentage de particules de 5 µm et plus est identique.

De manière générale, il n'y a pas de grande différence de pourcentage de catégorie de tailles entre chaque régime ; mise à part le régime E012 qui présente un grand pourcentage de petite particules.

Malvern :

L'analyse par diffraction laser de la poudre du régime E018 donne :

- d(0.1) de 1.904 µm
- d(0.5) de 9.707 µm
- d(0.9) de 39.052 µm

Le diamètre moyen de la poudre du régime E018 (Fig.46) avec le système de comptage manuel se trouve dans la catégorie des particules comprises entre 1 et 5 µm. On constate une différence entre les deux résultats ; une partie de cette différence peut venir du fait que lors du comptage manuel, les résidus ou autres pollutions ne sont pas pris en compte. Lors de l'analyse par diffraction laser, il se peut que certaines particules restent agglomérées entre elles.

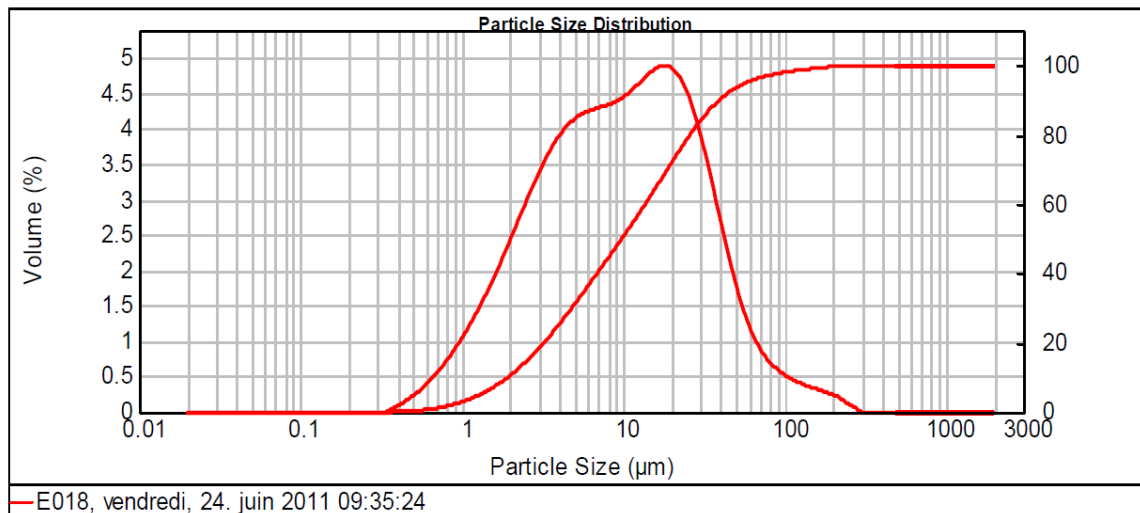


Fig. 52 : Le résultat de l'analyse par diffraction laser avec la méthode Fraunhofer de la poudre du régime E018: $d(0.5)$ 9.707 μm.

5. Conclusion

Ce projet a permis de déterminer les éléments suivants :

La morphologie des poudres obtenues dans l'eau dé-ionisée et dans l'azote liquide est très différente. L'électroérosion dans l'eau a fourni des poudres souvent sous forme d'agglomérats qui n'ont pas pu être exactement définis, formés probablement d'oxyde et d'hydroxyde de fer. Ces agglomérats empêchent l'observation des particules. Les usinages effectués dans l'azote liquide ont par contre permis d'obtenir des poudres sans agglomérats avec des particules sphériques clairement visibles.

Des particules sphériques de 0.15 à 100 μm ont été observées. L'électroérosion dans l'azote liquide produit parfois des particules creuses avec de fines parois ainsi que des particules avec différents aspects de surface. Des particules de quelques dizaines de nanomètres n'ont pas pu être observées.

Des influences précises concernant les catégories de tailles obtenues n'ont pas pu être clairement définies. Mais on constate que le réglage de la tension à vide n'est pas important pour l'influence des tailles et que l'ampérage n'est pas important pour les particules de plus de 5 μm.

L'ampérage est nettement le paramètre qui joue le rôle le plus important sur le rendement en électroérosion dans un diélectrique eau et azote liquide. Les valeurs des paramètres n'ont pas été optimisées afin d'obtenir les meilleurs rendements dans l'eau dé-ionisée ; mais le régime E005 (P(13), A(7), V(2), INV(1)) a un rendement pièce/électrode de 16 g/h. Pour comparaison, un régime (P(13), A(13), V(2), INV(0)) à un rendement de 9.8 g/h dans un diélectrique huile [2] et 1.7 g/h dans l'eau dé-ionisée. Dans l'azote, le rendement maximal obtenu est de 77.5 mg/h.

Les perspectives :

Pour la suite du projet il est nécessaire de procéder à des analyses complémentaires des phases en présence sur les particules obtenues dans l'eau dé-ionisée et dans l'azote liquide et de déterminer en particulier la composition et la formation des agglomérats obtenus dans le diélectrique eau. Lors d'usinage pour l'obtention de poudre, il est judicieux de travailler

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

avec les meilleurs régimes et d'optimiser au maximum le rendement en utilisant par exemple des plus grosses électrodes et de travailler avec un système de filtration en continu. Il semble ainsi possible d'améliorer nettement les rendements obtenus dans notre étude préliminaire.

En comparant les poudres obtenues dans un diélectrique eau et azote liquide, il semblerait logique de continuer sur un système travaillant avec de l'azote liquide comme diélectrique. Mais la conception d'un système de filtration en continu avec ce type de diélectrique serait très complexe à réaliser. Dans un premier temps il est judicieux de concevoir un système pour un diélectrique eau afin de déterminer s'il est possible de récupérer des particules par le biais de filtres. A l'aide d'un système de circulation, le diélectrique est pompé dans le bac et injecté à nouveau dedans. Cela crée un système d'arrosage qui évacue les particules de la zone de travail. Des filtres sont montés le long du système de circulation ce qui permet de récupérer les particules. Sur la figure 53 se trouve un schéma explicatif du système de filtration en continu. Il a été tiré d'une expérience déjà effectuée par E.D. Cabanillas [9].

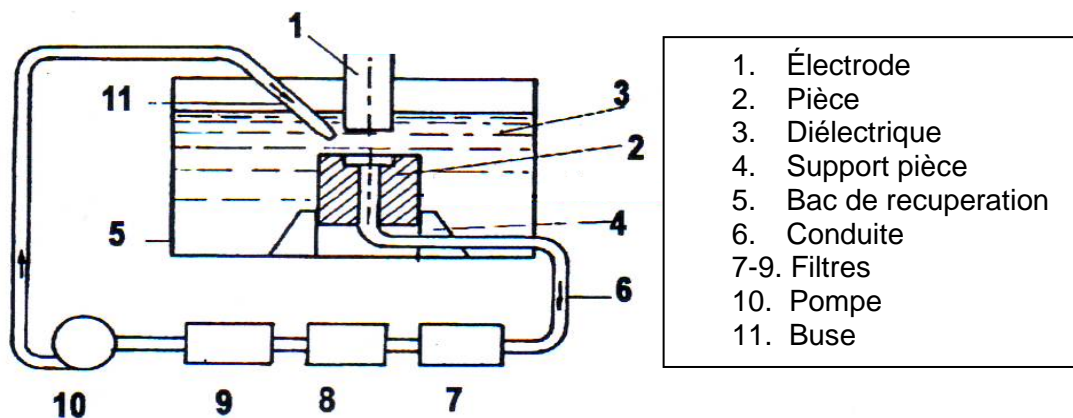


Fig. 53 : Le schéma du système de filtration continu avec aspiration au centre de la pièce et le montage de trois filtres en série (d'après [9]).

Le système est un peu complexe à cause de l'aspiration au centre de la pièce. Mais cela permet une meilleure récupération des particules et favorise l'évacuation des particules de la zone de travail. Le problème avec l'électroérosion dans l'eau dé-ionisée est que les particules se fixent dans de gros agglomérats. Mais grâce à l'arrosage et au système de filtration directe, il se pourrait que ce phénomène soit amoindri et on pourrait même envisager ce système avec un diélectrique huile. Un autre problème essentiel est la récupération des particules ; il faut des filtres spécifiques qui gardent les particules à la surface. Les tailles des particules peuvent être à inférieures à 100 nm jusqu' 100 µm ; pour cela l'idéal est de monter plusieurs filtres en série du plus grossier au plus fin.

Références

- [1] A. Zryd, "Nano-powder production by spark erosion, electrical discharge", Projet CTI, Hes-so Valais, Sion, 2011.
- [2] S. Borgeaud, « Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion », Projet de semestre, Hes-so Valais, Sion, 2011.
- [3] « principe de l'électroérosion »
http://rdm.cnrs.fr/IMG/pdf/pres-electro-erosion_principe.pdf

Production et analyse de nanoparticules métalliques par électroérosion

- [4] A. Favre, F. Pellarin et C. Wagner, « Manuel CN et Manuel de formation ROBOFORM 30-31-50-51 », Charmilles Technologies, Genève, 1997.
- [5] Jean-Marie Fürbringer, “ Planification d’expériences”, Faculté des sciences et techniques de l’ingénieur, EPFL, janvier 2004, pages 19 – 31.
- [6] « les plans d’expériences »
http://www.si.ens-cachan.fr/accueil_V2.php?page=affiche_ressource&id=19
- [7] E. Carreño-Morelli, « Technologie des poudres », Support de cours, Filière Systèmes Industriels, Hes-so Valais, Sion, 2011.
- [8] D. Bouvard, « Métallurgie des poudres », Hermès Sciences Publications, Paris, 2002.
- [9] E.D. Cabanillas, “TEM observations of particles obtained by electro-erosion in kerosene”, Springer Science+Business Media, March 2007.
- [10] Asit Kumar Khanra, L.C. Pathak et M.M. Godkhindi, “ Microanalysis of debris formed during electrical discharge machining (EDM)”, Springer Science+Business Media, October 2005.

Remerciements

Je souhaite remercier les personnes ci-dessous qui m’ont conseillé durant mon travail de diplôme. Grâce à leurs connaissances, leur soutien et leur disponibilité elles ont grandement contribué à la réalisation de mon projet.

Monsieur Daniel Zufferey pour son aide durant les observations au MEB et les analyses de diffraction de rayons x.

Toute l’équipe de l’atelier pour la réalisation rapide des pièces pour mon travail.

Rémy Dufresne pour son assistance au laboratoire pour les centrifugations des poudres.

Pierre Roduit pour ses explications sur les plans d’expériences et pour les dépouillements des résultats.

Hussein Hamdan pour les analyses effectuées au Malvern.

Efrain Carreño-Morelli pour ses informations sur les procédés de fabrication des poudres.

Date et Signature

Sion le 8 juillet 2011

Samuel Borgeaud